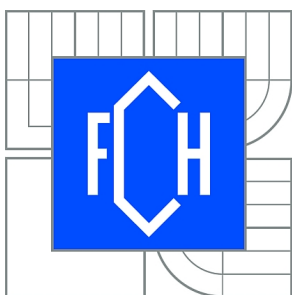




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

PROBLEMATIKA BORU VE VODÁCH

ISSUES OF BORON IN WATER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

HELENA ŠÍPKOVÁ

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. RENATA KOMENDOVÁ, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0710/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Helena Šípková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)	
Vedoucí práce	Mgr. Renata Komendová, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Problematika boru ve vodách

Zadání bakalářské práce:

1. Zpracování přehledné literární rešerše týkající se vlastností boru, jeho sloučenin a metod stanovení ve vodách.
2. Realizace experimentální práce, zaměřené na stanovení boru spektrofotometricky s azomethinem-H a zjištění časové stability vzorků vod.
3. Zhodnocení možnosti dlouhodobějšího uchovávání vzorků vod a návrh pro případnou modifikaci standardního operačního postupu laboratoře.

Termín odevzdání bakalářské práce: 10.5.2013

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Helena Šípková
Student(ka)

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na bor a jeho sloučeniny. Je věnována vlastnostem, zdrojům a použití těchto látek a také jejich účinkům na živé organizmy. Hlavní důraz je kladen na problematiku boru ve vodách. Jsou zde popsány možné formy výskytu ve vodách, legislativní předpisy týkající se tohoto prvku a metody stanovení. Praktická část je soustředěna na spektrofotometrickou analýzu s azomethinem-H s cílem zjištění stability vzorků boru a jejich možnou konzervaci.

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on boron and its compounds. It is dedicated to properties, sources and the use of these substances and their effects on living organisms. The emphasis is put on the issue of boron in water. In this work are possible forms of this element in water, legislative rules and regulations and methods of its determination described. The experimental part is focused on azomethine-H spectrophotometric analysis to identify the stability of boron samples and their possible preservation.

Klíčová slova

Bor, sloučeniny boru, spektrofotometrie, azomethin-H, stabilita vzorků.

Keywords

Boron, compounds of boron, spectrophotometry, azomethine-H, stability of samples.

ŠÍPKOVÁ, Helena. *Problematika boru ve vodách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 49 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Renata Komendová, PhD.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Děkuji Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost, ochotu pomoci a cenné rady při zpracování této práce. Zaměstnavateli Brněnské vodárny a kanalizace, a.s. děkuji za možnost provést experimentální část v laboratoři ÚV Švařec a pracovníkům laboratoře za pomoc při řešení dílčích problémů.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část	8
2.1	Historie	8
2.2	Základní charakteristika boru	8
2.3	Vazebné možnosti	9
2.4	Izolace boru	10
2.4.1	Redukce kovy	10
2.4.2	Elektrolytická redukce	11
2.4.3	Redukce těkavých sloučenin vodíkem	11
2.4.4	Tepelný rozklad hydridů a halogenidů.....	11
2.5	Sloučeniny boru	11
2.5.1	Kyselina trihydrogenboritá	11
2.5.2	Boritany	13
2.5.3	Ostatní sloučeniny	14
2.6	Výskyt a zdroje	15
2.7	Použití	16
2.8	Význam pro živé organizmy	17
2.8.1	Rostliny.....	17
2.8.2	Člověk a živočichové	17
2.8.3	Toxicita	18
2.9	Limity boru ve vodách	18
2.10	Metody stanovení boru ve vodách	18
2.10.1	Odměrná analýza	19
2.10.2	Potenciometrie – membránově iontově selektivní elektroda (ISE).....	19
2.10.3	UV – VIS spektrofotometrické metody	20
2.10.4	Fluorimetrie.....	22
2.10.5	Iontově-výměnná chromatografie.....	23
2.10.6	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) .	24
2.10.7	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)	25
3	Experimentální část	27
3.1	Spektrofotometrické stanovení boru s azomethinem-H.....	27
3.1.1	Princip stanovení	27
3.1.2	Rozsah užití	28
3.1.3	Rušivé vlivy.....	28

3.1.4	Chemikálie.....	28
3.1.5	Přístroje a pomůcky	29
3.1.6	Odběr a uchovávání vzorku	30
3.1.7	Postup zkoušky	30
3.1.8	Kalibrace	30
3.1.9	Vyjadřování výsledků.....	30
3.1.10	Kontrola kvality	30
3.2	Výsledky a diskuze	31
3.2.1	Kalibrační křivka	31
3.2.2	Zjištění stability vzorku a vliv vzorkovnic na uchování vzorku	32
3.2.3	Zjištění stability a možnost konzervace vzorku hydroxidem amonným.....	35
3.2.4	Vliv acidity	37
3.2.5	Předúprava vzorku mechanickým homogenizátorem.....	39
4	Závěr	41
5	Seznam použitých zdrojů.....	42
6	Seznam použitých zkratk a symbolů	48

1 ÚVOD

Bor lze nalézt v horninách, půdách a vodách. Jeho obsah se většinou pohybuje v nízkých koncentracích. V přírodě se nenachází jako samotný prvek, ale běžně figuruje ve sloučeninách s kyslíkem. Formy, se kterými se setkáváme ve vodách, jsou nedisociovaná kyselina trihydrogenboritá a boritany. V přírodních a užitkových vodách převažuje kyselina trihydrogenboritá. V málo koncentrovaných vodných roztocích jsou přítomné jen monomerní boritany. V alkalickém prostředí a při vyšší koncentraci vznikají různé polyboritany.

Největší množství sloučenin boru nachází uplatnění při výrobě skla a keramiky a dále při produkci pracích a čisticích prostředků. Izotop ^{10}B je aplikován v jaderné energetice a během léčby nádorových onemocnění. Chemicky a teplotně odolné a také tvrdé boridy kovů jsou široce využívány při zhotovení odolných materiálů.

Bor je nezbytný pro vyšší rostliny, je přidáván do průmyslově vyráběných hnojiv. Při nadměrných dávkách způsobuje opadávání listů, trpasličí růst až uhynutí rostlin. Bylo prokázáno, že v lidském organismu ovlivňuje metabolismus vápníku a je zapojený do podpory membránové integrity mozku. Vyšší příjem boru vyvolává např. kardiovaskulární problémy a potíže s reprodukcí. Velmi rizikové jsou vysoké dávky boru v průběhu těhotenství, kdy dochází ke zvýšení výskytu novorozeneckých vad.

Až do roku 2001 nebyl v České republice stanoven limit pro obsah boru v pitné vodě. Od tohoto roku platí pro pitné vody limitní hodnota boru $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Při stanovení boru ve vodách lze aplikovat širokou řadu analytických metod od nenáročných na laboratorní vybavení (titrace) po moderní metody (optická emisní spektrometrie, hmotnostní spektrometrie, nukleární magnetická rezonance). Často používané jsou spektrofotometrické analýzy s využitím rozsáhlého množství činidel. Další možné techniky jsou elektrochemické metody, fluorimetrie a iontová chromatografie.

Spektrofotometrické stanovení s azomethinem-H, kterému je věnována pozornost v experimentální části, je založeno na reakci azomethinu-H s boritany za vzniku žlutého komplexu. Cílem experimentální části bylo ověření časové stability vzorků a možnost konzervace těchto vzorků hydroxidem amonným. Po zjištění, že stanovení je ovlivňováno aciditou roztoků, byla práce rozšířena o vliv acidity na absorpční spektrum. Navíc byla ověřena možnost předúpravy více znečištěných vod použitím mechanického homogenizátoru.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Historie

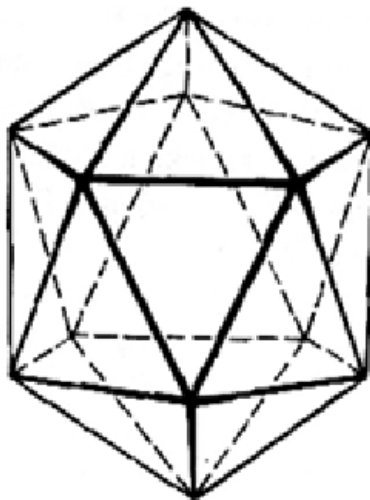
Sloučeniny boru jsou známy mnoho let, například boritý minerál borax (*tinkal*) byl objeven v západním Tibetu, odtud také pochází jeho původní název tinkal, který v sanskrtu označuje minerál. V 8. století našeho letopočtu byl borax dopravován Hedvábnou stezkou do arabských zemí, kde ho používali tamní zlatmistři. [1] Z tohoto období máme také k dispozici první zmínku o boraxu jako tavidlu ve spisech připisovaných alchymistovi Geberovi. [2]

V 18. století byla zahříváním boraxu s kyselinou sírovou uvolněna kyselina boritá (Homborg), která se začala využívat v lékařství pod názvem „*sal sedativum*“. Nečistý elementární bor nejprve připravili Gay-Lussac a Thenard v roce 1808 redukcí kyseliny borité draslíkem a krátce na to Davy elektrolyticky. [2] V roce 1892 získal H. Moissan bor o čistotě kolem 98 % redukcí oxidu boritého hořčíkem. [7] Čistý krystalický bor byl poprvé získán na počátku 20. století tavením amorfního boru ve vakuu Weintraubem. [2]

2.2 Základní charakteristika boru

Bor, chemická značka B, latinsky *Borum*, patří společně s hliníkem, galliem, indiem a thalliem do 13. skupiny (dříve 3 A) periodické soustavy. Označuje se jako polokov, ale svým chováním je řazen mezi nekovy. [3] Jeho homology jsou typickými kovy a přednostně tvoří heteropolární sloučeniny. Bor je kyselinotvorný prvek, ve svých sloučeninách je za běžných podmínek nejvýše trojmocný a výjimečně tvoří sloučeniny, kde vystupuje v nižších oxidačních stupních. [2] Díky vysoké ionizační energii, malému poloměru a elektronegativitě se podobá spíše uhlíku a na diagonále ležícímu křemíku. S oběma prvky ho spojuje možnost katenace a tvorba rozsáhlé řady sloučenin s vodíkem (boranů). Řetězení, které nemá pochopitelně shodnou podobu s uhlíkem a křemíkem, vede v případě boru ke zvláštnímu typu struktur (klastrů). [4]

Elementární bor má vysokou teplotu tání a varu, existuje v několika alotropických modifikacích. Amorfni bor je hnědý prášek bez chuti a zápachu a vyznačuje se vyšší reaktivitou než krystalická modifikace. Krystalický bor má černošedou barvu a je velmi tvrdý, neprůhledný a málo vodivý, se vzrůstající teplotou jeho vodivost stoupá, jde o polovodič. Čistý krystalický bor se vyznačuje dobrou chemickou odolností dokonce i proti oxidačním činidlům. [2] Příčinou malé reaktivity za nezvýšených teplot je jeho pevná polymerní krystalická mřížka, jejíž základní jednotkou je ikosaedr B_{12} . [3] Nejjednodušší krystalickou modifikací je α -romboedrická forma, další dobře popsitelné jsou β -romboedrická a β -tetragonální. [5]



Obrázek 1: ikosaedr [3]

Bor je tedy za běžné teploty na vzduchu stálý, v amorfním stavu se na vzduchu při teplotě 700 °C zapaluje a hoří načervenalým plamenem. Při spalování v proudu kyslíku bor ve stopách téká a barví plamen intenzivně zeleně. [2] Zelené zabarvení plamene se využívá v analytické chemii při důkazu boru a také v pyrotechnice.

Přírozně se vyskytují dva stabilní izotopy ^{10}B (20 %) a ^{11}B (80 %). [6]

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti boru [6]

Veličina	Jednotka	Hodnota
relativní atomová hmotnost		10,811
atomový poloměr v kovovém krystalu	pm	91
atomový poloměr – kovalentní jednoduchá vazba	pm	88
atomový poloměr – kovalentní dvojná vazba	pm	76
atomový poloměr – kovalentní trojná vazba	pm	68
poloměr iontu B^+	pm	35
poloměr iontu B^{3+}	pm	23
tvrdost		9,3
elektronegativita		2,04
teplota tání	°C	2 180
teplota varu	°C	3 650
měrná tepelná kapacita (25 °C)	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$	1 025

2.3 Vazebné možnosti

Díky vysoké ionizační energii boru, chybí tomuto prvku jakákoliv možnost spojovat se s atomy jiných prvků pomocí elektrostatických sil. Proto je vznik kationtu B^{3+} naprosto vyloučen, stejně tak nemůže vzniknout aniont $\text{B}^{\text{V-}}$. Bor nemůže dosáhnout konfigurace vzácného plynu ztrátou nebo přijetím elektronů, proto se spojuje s jinými atomy prostřednictvím kovalentní vazby, která má většinou značně polární charakter. [4]

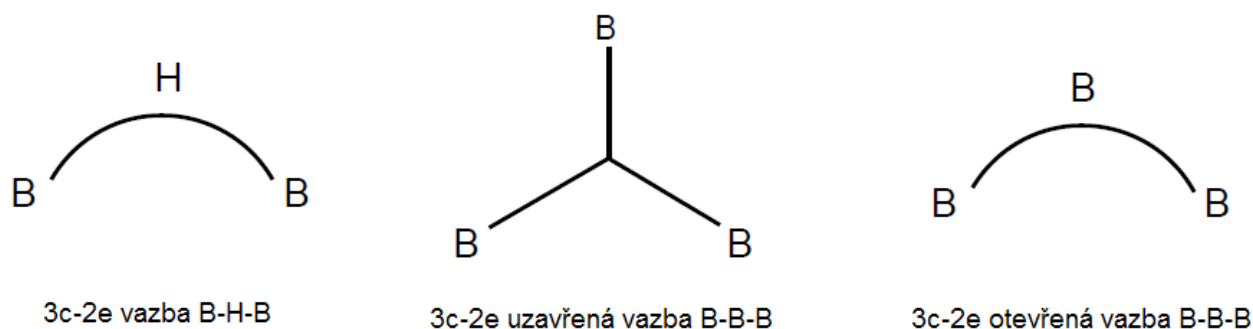
Atom boru v základním stavu má ve valenční sféře pouze jeden nepárový elektron, z toho by se mohlo usuzovat, že bor bude v kovalentních sloučeninách vystupovat pouze jako jednovazebný. Ale ve skutečnosti je za běžných podmínek výhradně trojvazným atomem. Trojvazný stav odpovídá konfiguraci valenční sféry $2s^1 2p^1 2p^1$ a je z energetického hlediska snadno dosažitelný, i přesto vede k méně stabilnímu útvaru – elektronovému sextetu kolem atomu boru. Sextet ponechává jeden valenční atomový orbital p nebo sp^3 neobsazen a umožňuje atomu boru nabídnout vhodnému donoru vakantní orbital a tím dosáhnout čtyřvaznosti. [4]

Na vazbách se podílejí pouze orbitály valenční sféry 2s a 2p. Geometrie překryvu těchto orbitalů s orbitály vazebných partnerů může být téměř vždy popsána hybridizací sp^2 nebo sp^3 . U hybridizace sp^2 je na atom boru koordinována trojice vazebných partnerů, s kterými je poután třemi planárně uspořádanými vazbami typu σ . Prázdný orbital $2p_z$ se zapojuje do tvorby delokalizované vazby π . Molekuly s tímto vazebným uspořádáním jsou např. BF_3 , BCl_3 a také anion BO_3^{3-} [3] a jsou vystavěny do podoby rovnostranného trojúhelníku s valenčním úhlem 120°. [4] Při hybridizaci sp^3 je na atom boru koordinována čtveřice vazebných partnerů, tento vazebný stav je předpokládán v aniontech $[\text{BH}_4^-]$ a $[\text{BF}_4^-]$, v mřížce krystalického B_2O_3 . [3] Molekuly s hybridními atomovými orbitály sp^3 tvoří tetraedrické struktury. [4]

Poněkud složitější je situace ve sloučeninách boru s vodíkem (boranů), jejich derivátů a v některých dalších sloučeninách. Může dojít k tzv. tříšťedové dvoelektronové vazbě (elektronově deficitní vazbě) dvojice atomů boru a jednoho atomu vodíku. Jde vlastně o

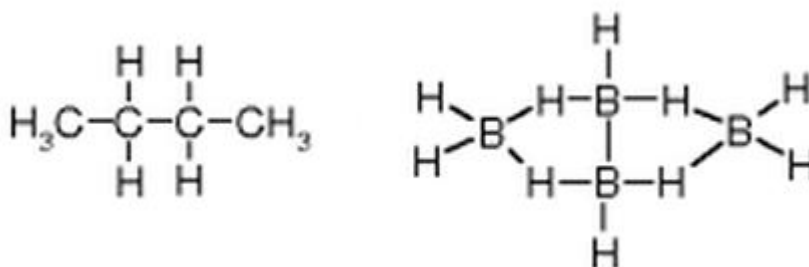
spojení tří atomů dvěma elektrony, tato trojice vytváří nelineární trojúhelníkové uspořádání. Každý atom boru přispívá překryvem jediného hybridizovaného orbitalu sp^3 (zbylé se podílejí na jiných vazbách) a atom vodíku se účastní orbitalem 1s. [3]

Také trojice atomů boru může být poutána podobným způsobem. Jsou známy dvě varianty této vazby a to uzavřená třístředová dvouelektronová a otevřená třístředová dvouelektronová vazba. U uzavřené formy jádra atomů boru tvoří rovnostranný trojúhelník a orbitály sp^3 směřují do středu trojúhelníku. U otevřeného typu atomy vytváří rovnoramenný trojúhelník a středový atom zastává funkci atomu můstkového. Krajské atomy jsou do vazby zapojeny orbitály sp^3 a můstkový atom orbitalem 2p. [3]



Obrázek 2: třístředové dvouelektronové vazby [5]

Ve sloučeninách boru se setkáváme s katenací, která je díky elektronovému deficitu odlišná od řetězení uhlovodíků. Základní stavební jednotkou molekul je nejčastěji trojúhelníkové spojení tří atomů boru (ikosaedr B_{12}) a seskupení B-H-B, doplněné někdy navíc o vazby B-B. Často se mezi sloučeninami boru vyskytují lineární nebo rozvětvené řetězce, případně cykly, ve kterých se střídají atomy boru s atomy kyslíku, dusíku nebo síry. Čisté řetězce atomů boru se vyskytují výhradně v boridech, kde jsou součástí složitých struktur. [4]



Obrázek 3: srovnání katenace uhlovodíků a boranů [4]

2.4 Izolace boru

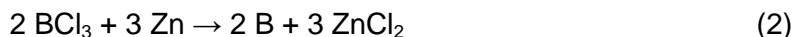
Mezi čtyři hlavní metody izolace boru patří: redukce kovy za vysoké teploty, elektrolytická redukce roztavených boritanů, redukce těkavých sloučenin boru vodíkem a tepelný rozklad hydridů a halogenidů boru. [7]

2.4.1 Redukce kovy

Redukce kovy probíhá za vysokých teplot, využívá se hořčík a další elektropozitivní prvky (lithium, sodík, draslík, vápník, hliník, železo). Redukcí hořčíkem lze získat tzv. *Moissanův bor* čistoty až 98 %. [7]



Při použití dalších výše uvedených kovů lze získat pouze bor znečištěný boridy kovů. Kusový krystalický bor o čistotě 96 % lze připravit reakcí chloridu boritého se zinkem v průtokovém systému při teplotě 900 °C. [7]



2.4.2 Elektrolytická redukce

Výchozími látkami při izolaci boru elektrolytickou redukcí jsou roztavené boritany nebo tetrafluoroboritany, např. KBF_4 v roztavené směsi chloridu draselného a fluoridu draselného. Elektrolytická redukce je relativně levná metoda, ale získanou látkou je pouze práškový bor 95%ní čistoty. [7]

2.4.3 Redukce těkavých sloučenin vodíkem

Pro přípravu boru se běžně používá těkavý bromid boritý, dále je možné využít chlorid boritý. Jodid a fluorid boritý jsou pro izolaci nevhodné. Redukce vodíkem probíhá na žhavém tantalovém vlákně. Tato metoda byla zavedena koncem 20. století, je hojně provozovaná a patří mezi nejúčinnější obecné přípravy téměř 100%ně čistého boru. Regulací teploty během reakce lze získat různé modifikace boru. Pod 1 000 °C vzniká amorfni bor, mezi 1 000 a 1 200 °C je získávána romboedrická modifikace α a β , nad uvedený rozsah vznikají tetragonální krystaly. [7]



2.4.4 Tepelný rozklad hydridů a halogenidů

Amorfni bor poskytují borany při teplotách do 900 °C. Krystalické produkty lze získat tepelným rozkladem jodidu boritého. Stále využívanou metodou při získání α -romboedrického boru je rozklad jodidu boritého na tantalu při teplotách kolem 1 000 °C. [7]



2.5 Sloučeniny boru

Chemie boru je variabilní a složitá, je ovlivněna hlavně malým rozměrem atomu, vysokou ionizační energií a také elektronovou deficiencí tohoto prvku. Další významnou vlastností je velká afinita ke kyslíku, která tvoří základ rozsáhlé chemie boritanů a příbuzných oxokomplexů. Bor, podobně jako křemík, se v přírodě běžně vyskytuje ve formě sloučenin s kyslíkem a nikdy se nenachází jako prvek. Výjimečně je přímo vázán k jinému prvku než ke kyslíku, např. *ferrucit* NaBF_4 a *avogadrit* $(\text{K,Cs})\text{BF}_4$. [7]

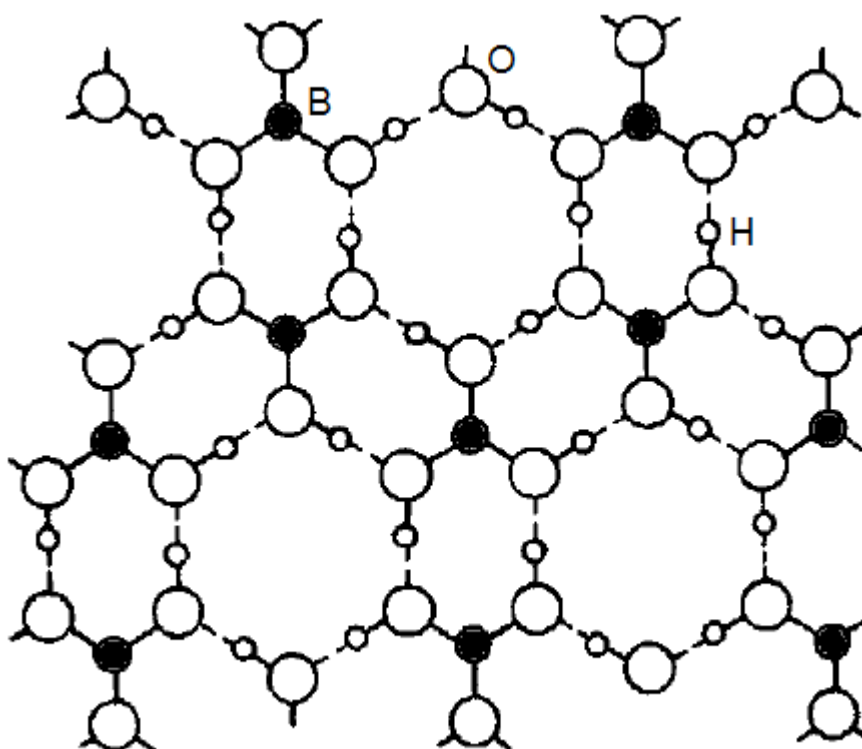
Dle charakteristických struktur a specifických reakcí je možné rozlišit několik základních typů sloučenin boru: oxosloučeniny, borany, boridy kovů, halogenidy boru a organické sloučeniny boru včetně sloučenin s vazbou B - N. [7]

Protože se bor vyskytuje ve vodách ve formě nedisociované kyselině trihydrogenborité a ve formě boritanů, bude dále věnována bližší pozornost těmto oxosloučeninám. Ostatní sloučeniny budou popsány pouze okrajově.

2.5.1 Kyselina trihydrogenboritá

Kyselina trihydrogenboritá (orthoboritá) $\text{B}(\text{OH})_3$ (H_3BO_3) je přirozený hydrolytický produkt většiny sloučenin boru. Lze ji vyrobit okyselením vodných roztoků boraxu. Kyselinu tvoří bílé

vločkovité průhledné krystaly, ve kterých je planární uspořádání jednotek BO_3 doplněno asymetrickými vodíkovými vazbami. [7]

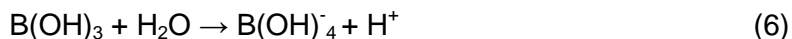


Obrázek 4: struktura kyseliny trihydrogenborité [3]

Zahříváním na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ vzniká kyselina hydrogenboritá (metaboritá) HBO_2 , která je známa v několika krystalových modifikacích (orthorombická, monoklinická, kubická). [7] Dehydratací nad $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ se uvolňuje kyselina tetrahydrogenboritá (pyroboritá) $\text{H}_4\text{B}_4\text{O}_7$ a dalším zahříváním dochází ke vzniku oxidu boritého. [5] Tento oxid je anhydridem kyseliny trihydrogenborité a reakcí s vodou ochotně poskytuje kyselinu boritou. [3, 4]



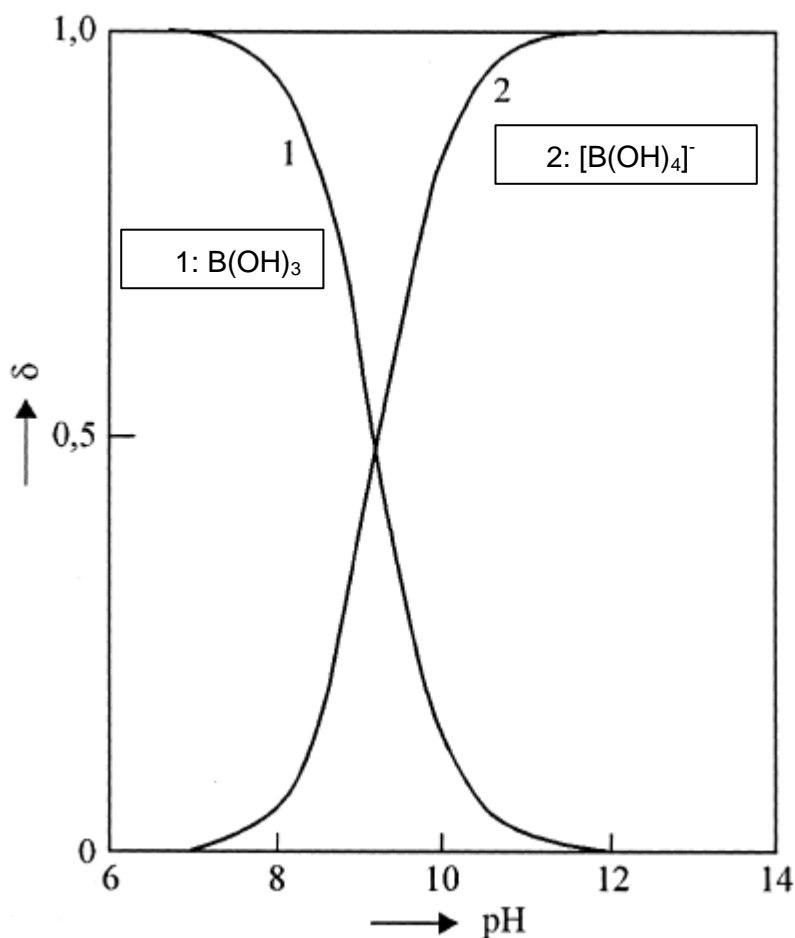
Kyselina orthoboritá je velmi slabou a výlučně jednosytnou kyselinou, která reaguje jako Lewisova kyselina přijímající hydroxidové ionty [8]:



V koncentrovaných vodných roztocích kyseliny borité díky elektronovému sextetu kolem atomu boru dochází ke kondenzacím mezi molekulami a vzniku lineárních nebo cyklických vícejaderných částic (triboritanové a tetraboritanové anionty). Vzhledem k tendenci tvořit tyto vícejaderné částice nelze z koncentrovaných vodných roztoků neutralizací získat jednoduché boritany s aniontem BO_3^{3-} . [4]

V přírodních a užitkových vodách (hodnoty pH kolem 6 až 8) převažuje neiontová forma kyseliny trihydrogenborité. Kyselost této slabé kyseliny lze znatelně zvýšit přidáním

polyhydroxysloučenin (glycerol, mannitol) k jejímu roztoku a množství kyseliny borité se stanoví titrací silnými zásadami. [8]

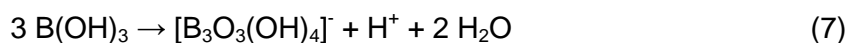


Obrázek 5: distribuční diagram kyseliny trihydrogenborité, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0$ [8]

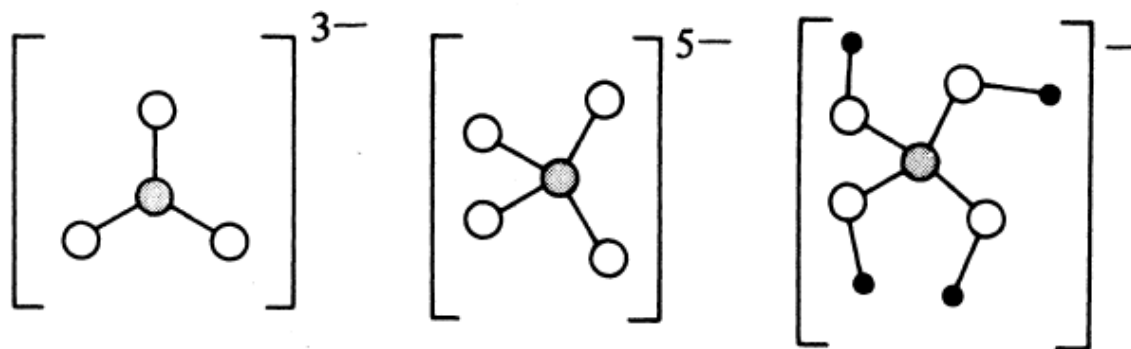
Kyselina boritá snadno váže alkoholy za vzniku triesterů, také dobře poutá peroxidový anion. Reakcí peroxidu sodného a kyseliny trihydrogenborité vznikají peroxiboritany, např. $[\text{B}_2(\text{OH})_4(\text{O}_2)_2]^{2-}$, které při zahřívání uvolňují peroxid vodíku. [4]

2.5.2 Boritany

Ve vodných roztocích s koncentrací boritanů méně než $0,025\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ jsou přítomné pouze jednojaderné částice. V koncentrovanějších roztocích a také v alkalickém prostředí se tvoří různé polyboritany. Se vzrůstající hodnotou pH probíhá vznik boritanů v pořadí: $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ aj. Vznik polyboritanů lze znázornit rovnicí [8]:

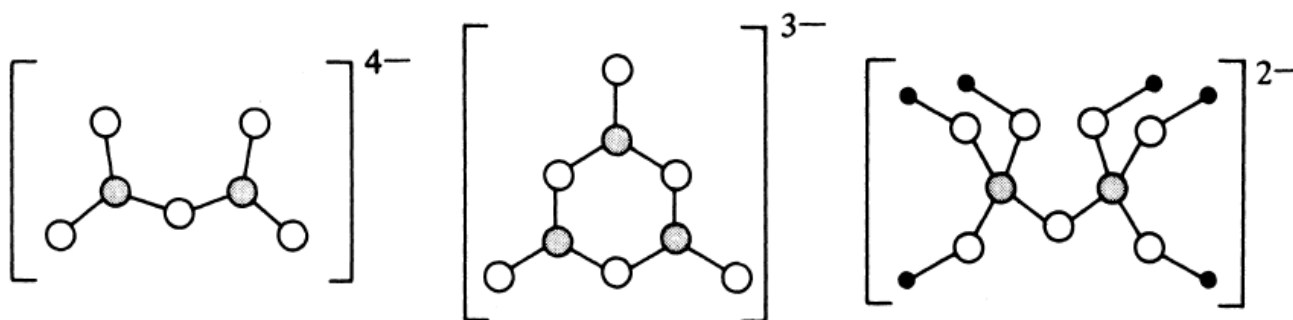


Ve strukturách boritanů nalézáme atomy boru, které vážou tři atomy kyslíku (tvar trojúhelníku) nebo čtyři atomy kyslíku (tetraedr). [7]



Obrázek 6: monomerní jednotky boritanů: $[BO_3]^{3-}$, $[BO_4]^{5-}$, $[B(OH)_4]^-$ [7]

Vícejaderné anionty vznikají sdílením vrcholových atomů kyslíku. V hydratovaných boritanech dochází k protonizaci atomů kyslíku a hydratovaná ostrůvková seskupení mohou polykondenzovat za odštěpení vody. Složité polyboritanové skupiny se tvoří připojováním jednotlivých boritanových aniontů. [7]



Obrázek 7: některé vícejaderné jednotky boritanů: $[B_2O_5]^{4-}$, $[B_3O_6]^{3-}$, $[B_2O(OH)_6]^{2-}$ [7]

Boritany, podobně jako jednotlivé kyseliny borité, nemají zřetelné oxidačně-redukční vlastnosti. Ve vodném roztoku silně hydrolyzují a jejich roztoky mají alkalickou reakci. Taveniny boritanů rozpouštějí většinu oxidů kovů za vzniku amorfních boritanů (skel), někdy charakteristicky zabarvených. [3]

Z hlediska využitelnosti je velmi důležitým boritanem borax (tetraboritan sodný), běžně formulován jako $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Obsahuje čtyřjaderné jednotky $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ a měl by se zapisovat jako $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$. Další významné boritany jsou peroxoboritany, které se přidávají pro své bělicí účinky do pracích prášků. [7, 8]

2.5.3 Ostatní sloučeniny

Mezi nejzajímavější látky jistě patří borany, trojrozměrné molekuly boru a vodíku, jejichž chemie je podobně pestrá jako chemie organických sloučenin. [9] Hydridy boru jsou velmi reaktivní látky, některé jsou samozápalné a při styku s vodou podléhají úplné destrukci, nižší borany jsou plynné nebo kapalné, počínaje dekaboranem jde většinou o tuhé látky. [3, 4]

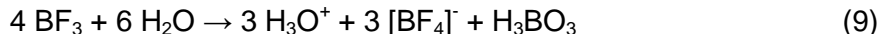
Veškeré borany jsou toxické při vdechnutí nebo absorpcí kůží. [10] Do dnešního dne bylo objeveno asi na 30 základních boranových skeletů. Základní boran BH_3 není dostatečně stálý a má pouze přechodnou existenci při termickém rozkladu některých vyšších boranů. Z tohoto důvodu je za nejjednodušší boran považován stabilní diboran. [3, 5] Atomy boru v boranech mohou být nahrazovány atomy jiných prvků, vzniklé sloučeniny se nazývají heteroborany. Mezi nejvíce studované patří sloučeniny, kde jako heteroatomy vystupují atomy uhlíku, nazývané karborany. [3]

Další významné látky jsou boridy kovů, které zahrnují více než 200 podvojných sloučenin se složením od M_5B po MB_{66} ($\text{MB}_{>100}$). Boridy kovů mají mimořádné vlastnosti, které je činí atraktivními pro průmysl. Jsou velmi tvrdé, chemicky netečné, netěkavé, žáruvzdorné, mají vysoké teploty tání a dobrou elektrickou vodivost. Většinou svými charakteristikami předčí samotné matečné kovy. Například diborid titanu TiB_2 je asi 5x vodivější než kovový titan. [7]

Bor také tvoří hojné podvojně halogenidy, podle stechiometrie je lze rozdělit do dvou skupin: B_nX_{n+2} a B_nX_n . Prvními členy homologické řady jsou trihalogeny XB_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Jde o těkavé, velice reaktivní monomerní sloučeniny, které nemají sklon k dimerizaci. Hlavním znakem chemických přeměn je velká tendence spojovat se s atomy s volným elektronovým párem za tvorby aduktů halogenidů. Tyto adukty pomáhají při studiu procesů vzniku a přerušení jedné vazby a vlivu těchto procesů na zbytek molekuly. Halogenidy borité ($\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) snadno podléhají hydrolýze.



Nejprudčeji hydrolyzuje jodid boritý, fluorid boritý reaguje s vodou pomaleji a s odlišným průběhem. [3, 4, 7]



Organické sloučeniny boru s vazbou $\text{B}-\text{O}$ tvoří širokou skupinu, do které náleží orthoboritany $\text{B}(\text{OR})_3$, acylboritany $\text{B}(\text{OCOR})_3$, peroxoboritany $\text{B}(\text{OOR})_3$, kyseliny borové $\text{RB}(\text{OH})_2$. Jde o deriváty kyseliny trihydrogenborité. Za zmínku také stojí organoborany (deriváty BH_3), které jsou důležitými činidly v organické chemii. [5]

Ze sloučenin boru s dusíkem jsou jistě zajímavé nitrid boritý, karbid tetraboru a borazan (borazol). Nitrid boritý BN je výrazně polymerní, jeho hexagonální forma vykazuje velmi podobnou strukturu s grafitem. Kubický nitrid boritý je izostrukturní s diamantem, dokonce je tvrdší, termicky a chemicky stálejší než diamant. Karbid tetraboru B_4C je chemicky a mechanicky stálý, uplatňuje se v jaderné energetice jako retardér neutronů. Borazan $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ se svými vlastnostmi velice podobá benzenu, jde o bezbarvou kapalinu ve vodě se rozkládající na kyselinu trihydrogenboritou, vodík a amoniak. [3, 5]

2.6 Výskyt a zdroje

Bor se vyskytuje v horninách, půdách a vodách, a ačkoli je široce rozšířený, jeho množství se pohybuje v nízkých koncentracích. Průměrný obsah boru v zemské kůře je $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. V půdách se jeho průměrné množství pohybuje od 10 do $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, ale jsou i oblasti, kde je nedostatek tohoto prvku. Mořské vody obsahují od 0,5 do $9,6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a vnitrozemské obvykle od $0,01 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ do $1,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Množství boru ve vnitrozemských vodách závisí na geologickém podloží, blízkosti mořské vody a samozřejmě na znečištění z odpadních vod. [11] Koncentrace boru v podzemních a povrchových vodách v setinách $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ jsou považovány za přirozené pozadí. V minerálních vodách se nachází bor v desetínách $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, ale v některých případech v desítkách až stovkách $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, např. Vincentka obsahuje $75,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ boru. Vysoké koncentrace lze také nalézt ve vulkanických vodách, většinou v desítkách $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. [8]

Bor se obvykle nachází společně s vápníkem, sodíkem a hořčíkem ve více než 200 minerálech. Mezi nejznámější patří *borax* $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *colemanit* $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *ulexít* $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *kernit* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Formy, ve kterých se běžně vyskytuje ve vodách, jsou: nedisociovaná kyselina trihydrogenboritá, částečně disociované boritanové anionty v polyboritanech, komplexech s přechodnými kovy a fluoroboritanových komplexech. [11]

V posledních letech se množství boru v povrchových vodách znatelně zvyšuje. Z přírodních zdrojů se do vod dostává zvětráváním a vyluhováním hornin, dále z atmosférických vod, do kterých se bor uvolnil díky své těkavosti z oceánů a moří. [11] Hlavní příčinou nárůstu koncentrace ve vodách je ovšem průmysl – sklářský, keramický, fotografický, potravinářský, kosmetický, výroba čistících a pracích prostředků, výroba agrochemikálií, hornictví, jaderná energetika a povrchová úprava kovů. [8,12] A samozřejmě také domácnosti, zařízení a instituce, kde se používají dezinfekční, čistící a prací prostředky obsahující bor.

2.7 Použití

Největší množství boru je spotřebováno na výrobu skla a keramiky a dále na produkci pracích a čistících prostředků. Borosilikátová skla (*Simax*[®], *Pyrex*[®]) se vyznačují dobrou chemickou a teplotní odolností, jsou běžně používána v laboratořích a domácnostech. Barevná skla jsou zhotovována rozpouštěním oxidů kovů v rozpuštěném oxidu boritém nebo v taveninách boritanů. Vlákná boru díky vysoké pevnosti a nízké hmotnosti nachází uplatnění v leteckém průmyslu, při zhotovení neprůstřelných vest, sportovního zboží (golfové hole, tenisové rakety, kostry jízdnicích kol) a rybářských prutů. [5, 7, 8]

V pracích, čistících a bělicích prostředcích jsou přítomny peroxoboritany, hlavně peroxoboritan sodný (perborát sodný) $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Peroxoboritan je výborným bělicím prostředkem, ve vodě hydrolyzuje a uvolňuje peroxid vodíku, který oxidačně rozrušuje chromofory barevných složek. Bělicí účinek vzrůstá s teplotou, přidáním aktivátorů (acylační činidla) vznikají organické peroxysloučeniny s bělicím efektem při nižších teplotách nad 30 °C. V pracích prášcích pro bílé prádlo (prací teplota 60 °C – 100 °C) se obsah peroxoboritanu pohybuje od 5 % do 30 %. [8, 13]

Izotop ^{10}B se uplatňuje v jaderné energetice jako retardér neutronů. Má velmi účinný průřez vůči termálním neutronům a neutronům s vysokou energií. Po zachytu neutronů izotopem ^{10}B vznikají neradioaktivní prvky Li a He. Z těchto důvodů jsou z izotopu ^{10}B vyráběny neutronové štíty, kontrolní tyče, nebo je přidáván ve formě kyseliny trihydrogenborité do chladiva tlakovodních reaktorů. [5, 7] Vlastnosti izotopu ^{10}B jsou také využívány při borové neutronové zachytové terapii (BNCT – Boron Neutron Capture Therapy) během léčby nádorových onemocnění. Pacientům je injekčně aplikována látka s izotopem ^{10}B , která se koncentruje v nádorové tkáni. Po ozáření termálními neutrony proběhne reakce $^{10}\text{B} (n, \alpha) \text{Li}$ a následně dojde k destrukci nemocných buněk. [14, 15]

Další dosud hojně využívanou sloučeninou boru je kyselina trihydrogenboritá. Pro její potenciální toxické účinky na reprodukci je možné, že bude její aplikace postupně omezena. [16] Kyselina má antibakteriální, antimykotické a antivirové účinky. Její roztoky slouží jako oční kapky, ústní vody, jsou složkou různých kosmetických přípravků. Kyselina boritá je součástí prostředků pro ochranu dřeva a insekticidů. [5]

Boridy kovů našly široké uplatnění díky svým výborným vlastnostem (tvrdost, chemická a teplotní odolnost, vodivost). Vyrábí se z nich turbínové lopatky, vnitřní povrchy spalovacích komor a raketových trysek, vysokoteplotní reakční nádoby, rotory čerpadel, povlaky termoelektrických článků. [7]

Dále jsou sloučeniny boru využívány při broušení a leštění kovů (karbid boru), v elektromechanice (neodymový magnet), při výrobě polymerů a jako činidla a katalyzátory

v organické chemii (klastrové sloučeniny boru, organoborany). Také jsou obsaženy v retardátorech hoření, herbicidech a hnojivech. V posledních letech jsou velmi sledované klastrové sloučeniny boru a jejich možné využití v medicíně (inhibice HIV infekce) a při vývoji nových odolných materiálů. [5, 7, 10, 17]

2.8 Význam pro živé organizmy

Bor je esenciální pro rostliny a četné studie ukazují, že bor ovlivňuje některé biologické funkce živočichů a člověka. [16]

2.8.1 Rostliny

Nezbytnost boru pro vyšší rostliny byla poprvé popsána počátkem 20. století, tento prvek hraje důležitou roli v normálním růstu a fungování rostlin. [11] Tvoří složku buněčných stěn a membrán, vazby bor-pektin pomáhají stabilizovat buněčné membrány. Je nezbytný pro růst pylové láčky, dále je zapojený do biosyntézy ligninu a metabolismu fenolů. Volné a vázané fenolové sloučeniny využívají rostlinné buňky v boji proti patogenům, proto nedostatek boru zvyšuje možnost poškození membrán patogeny. V membránách se navíc podílí na aktivním transportu (stimuluje H^+ pumpy a K^+ kanály), naopak deficit boru snižuje aktivitu přenosu vápníku a fosfátů. Bylo prokázáno, že nedostatek tohoto prvku zvyšuje aktivitu ribonukleázy a snižuje syntézu RNA. [16]

Mezi viditelné změny způsobené deficitem boru patří zastavení růstu kořenů a listů, ztlustění listů, omezená tvorba pupenů, nadměrné větvení a redukce klíčení. [11]

2.8.2 Člověk a živočichové

Bor je důležitým prvkem v lidské stravě, ale jeho funkce není tak jednoznačná jako u rostlin a podstata účinku zatím nebyla zcela vysvětlena. [11]

Denní dávka boru byla stanovena Světovou zdravotnickou organizací od 1 do 13 mg v závislosti na zdravotním stavu organismu. [11] Hlavními zdroji boru v lidské stravě jsou: zelenina, ovoce a pitná voda. Biodostupnost rozpustných anorganických forem je velká, u organických forem je pravděpodobné, že jsou pro člověka nedostupné. [16]

V tělních tekutinách se bor nejčastěji vyskytuje jako $B(OH)_3$ a zatím nebyl prokázán žádný specifický přenašeč. Koncentrace boru v krevní plazmě se značně liší hlavně v závislosti na geografické poloze, bývá uváděno množství mezi 15 až 200 $\mu g \cdot l^{-1}$. V oblastech s vysokou koncentrací boru v půdě (Chile) bylo prokázáno 300 – 900 $\mu g \cdot l^{-1}$. [16]

U dospívajících krys nízký příjem boru (méně než 0,4 μg na gram živé váhy) způsobuje zpomalení růstu. Tento poznatek byl také potvrzen Huntem a Nielsenem u kuřat. V dalším experimentu prokázali, že zcela stejně se projevuje nedostatek vápníku a hořčíku. Také vstřebávání vápníku a fosforu u krys je znatelně vyšší, pokud jejich potrava obsahuje dostatek boru, než u krys, které trpí deficitem boru a vitamínu D. U hlodavců byla dokonce prokázána antiosteoporotická aktivita některých sloučenin boru. [16]

Protože ztráta kostní hmoty je závažným zdravotním problémem starších lidí, hodně pozornosti je věnováno působení boru na příjem a metabolismus vápníku v lidském těle. U žen po menopauze způsobuje nedostatek boru snížení koncentrace ionizovaného vápníku a naopak zvyšuje vylučování vápníku z těla, pokud je navíc i nedostatečný příjem hořčíku, tyto problémy jsou ještě výraznější. Z těchto důvodů je možný význam boru v prevenci osteoporózy. [16]

Bor může upravovat metabolismus vápníku díky svému vlivu na syntézu estrogenu a testosteronu. Bylo prokázáno, že nízké dávky boru (3 mg na den) zvyšují koncentrace 17 β -estradiolu a testosteronu u žen po menopauze. Podobné výsledky byly získány i u starších mužů. [16].

Bor je zapojený do podpory membránové integrity mozku. Nedostatečný přísun boru u zdravých starších lidí významně souvisí s omezením různých kognitivních (poznávacích) a psychomotorických činností. [16]

2.8.3 Toxicita

Ačkoli je bor nezbytný pro růst a vývoj rostlin, je velmi tenká hranice mezi nedostatečným příjmem a toxickou dávkou. Jedním z hlavních toxických účinků u rostlin je rychlé zastavení růstu kořenů. Další znatelné projevy nadměrného příjmu boru jsou: žluté konce listů, defoliace (opadávání listů), skvrny na ovoci, uhnívání a padání nezralého ovoce. Někdy také trpasličí vzrůst a dokonce uhynutí rostlin. [11]

Bylo ověřeno, že dlouhodobá konzumace vody a potravin s vyšším obsahem boru způsobuje u lidí a savců kardiovaskulární, koronární a nervové problémy a dále potíže s reprodukcí. Navíc vyšší dávky u dětí způsobují změny v krevním obrazu, neurologické problémy a také poruchy v psychomotorickém vývoji. Zvláště nebezpečný je nadměrný příjem boru během těhotenství, kdy dochází k zvýšení rizika výskytu novorozeneckých abnormalit. [11]

Dávky vyšší než 500 mg během dne mohou způsobit nauzeu (pocit na zvracení), vomitus (zvracení), průjem a ztrátu váhy. [11]

2.9 Limity boru ve vodách

Dlouhou dobu nebyl bor běžnou součástí chemického rozboru vod a také nebyl limitován jeho obsah v pitné vodě. Důvodem pro častější sledování boru od šedesátých let 20. století byly vzrůstající koncentrace tohoto prvku ve vodách v důsledku aplikace peroxoboritanů v pracích prostředcích. [8]

V České republice do konce roku 2000 platila norma pro pitnou vodu ČSN 75 7111, ve které nebyl zahrnut limit pro bor. Od ledna 2001 do května 2004 byla norma nahrazena vyhláškou 376/2000 Sb., kde již byla předepsána limitní hodnota $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Současným platným právním předpisem o kvalitě vody je vyhláška 252/2004 Sb. Ministerstva zdravotnictví, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů (vyhlášky 187/2005 Sb. a 296/2006 Sb.). Podle platných předpisů je limitní hodnota boru v pitných vodách stanovena na $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. U boru jde o tzv. nejvyšší mezní hodnotu (NMH), při jejímž překročení je vyloučeno použití vody jako pitné. [18, 19, 20]

Pro vody určené k výrobě pitné vody (surové vody) platí podle vyhlášky 120/2011, kterou se mění vyhláška 428/2001 Sb., limitní hodnota boru $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Tento limit je stejný pro všechny kategorie jakosti surových vod. [21]

Podle nařízení vlády č. 61/2003 Sb. platí pro povrchové vody určené pro vodárenské účely, koupání osob a lososové a kaprové vody tzv. norma environmentální kvality (NEK-RP), vyjádřená jako celoroční aritmetický průměr koncentrací. Množství boru ve výše uvedených vodách by dle NEK-PR nemělo přesáhnout $0,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. [22]

Ve vypouštěných odpadních vodách není v současné době stanoven emisní limit pro bor. [22]

2.10 Metody stanovení boru ve vodách

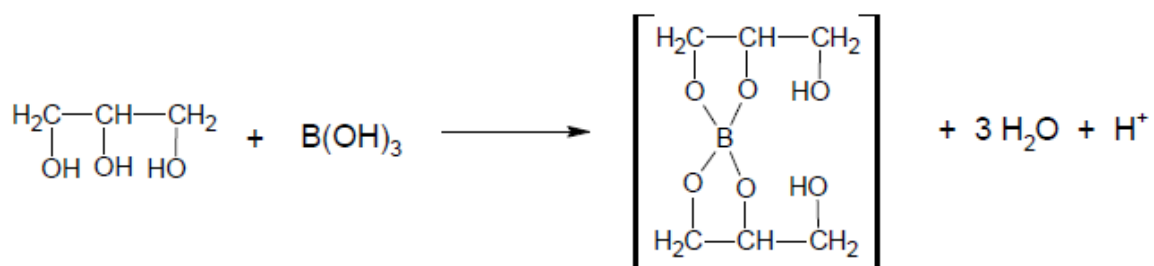
Při stanovení boru ve vodách je možné využít řadu analytických metod od jednoduchých, bez použití nákladných měřících přístrojů (titrace), po moderní metody (optická emisní spektrometrie, hmotnostní spektrometrie, atomová absorpční spektrometrie, nukleární magnetická rezonance). Mezi hojně používané patří spektrofotometrická stanovení. Také lze

aplikovat potenciometrii, voltometrii, fluorimetrii a iontovou chromatografii. [23, 24, 25]
Některé z uvedených metod jsou popsány v následujícím textu.

2.10.1 Odměrná analýza

Při odměrné analýze (titraci) je k roztoku stanovované látky přidáván odměrný roztok (titrační činidlo) o známé koncentraci a zjišťuje se jeho objem potřebný k dosažení bodu ekvivalence. Bod ekvivalence je stav, kdy látkové množství činidla je ekvivalentní látkovému množství stanovované látky. Ze spotřeby titračního činidla, jeho koncentrace, stechiometrie reakce a případného ředění vzorku lze zjistit obsah analyzované látky. K přesnému určení bodu ekvivalence slouží tzv. chemické indikátory, které v bodě ekvivalence výrazně změni zbarvení titrovaného roztoku. K objektivnímu vyhodnocení je vhodné využít automatické titrace s instrumentálním měřením fyzikálně chemických vlastností titrovaného roztoku (pH, vodivost, rovnovážné napětí, proud). [26, 27, 28]

Bor ve formě kyseliny trihydrogenborité je stanoven alkalimetrickou titrací. Protože kyselina trihydrogenboritá je slabá kyselina a špatně disociuje, přidávají se k roztoku organické polyhydroxysloučeniny (glycerol, mannitol). Po přidavku glycerolu (mannitolu) vzniká komplex, který je silnější kyselinou než kyselina boritá, a lze jej titrovat silnými zásadami (NaOH). Bod ekvivalence se určí pomocí chemického indikátoru – fenolftalein nebo měřením změn hodnot pH. [8, 23, 28]



Obrázek 8: vznik komplexu z glycerolu a kyseliny trihydrogenborité [28]

2.10.2 Potenciometrie – membránově iontově selektivní elektroda (ISE)

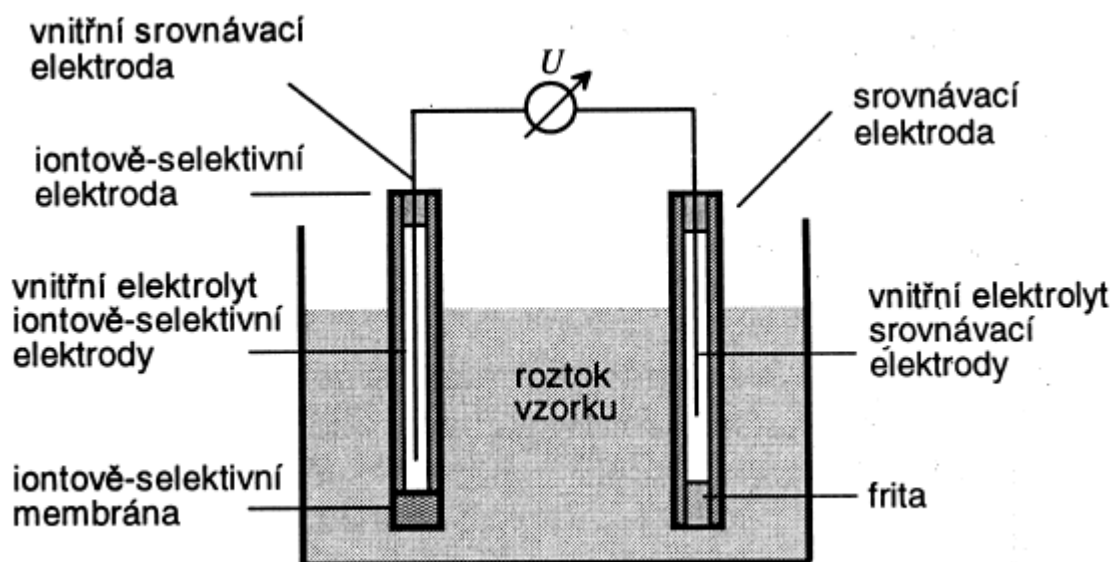
Potenciometrie patří mezi elektrochemické metody, které studují závislost elektrochemického chování roztoků na jejich složení a koncentraci. Potenciometricky se stanovuje rozdíl potenciálů (rovnovážné napětí) elektrochemického článku při prakticky nulovém proudu. Článek je složen z indikační (měrné) elektrody a referentní (srovnávací) elektrody. Potenciál měrné elektrody závisí na koncentraci (aktivitě) sledované látky, potenciál srovnávací elektrody je stálý a nezávislý na složení roztoku. Rovnovážné napětí je mírou koncentrace sledované látky. [26, 29, 30]

Přímou potenciometrií se koncentrace analytu stanoví přímo z hodnoty měřeného napětí. Jde o srovnávací metodu na základě kalibrační závislosti měřeného napětí na známé koncentraci analytu v roztoku. [26, 29]

Dalším využitím potenciometrie jsou potenciometrické titrace. Ze závislosti rovnovážného napětí článku na objemu přidaného odměrného roztoku se zjistí bod ekvivalence a množství stanovované látky se určí ze spotřeby odměrného roztoku. [29]

Membránově iontově selektivní elektrody se používají v přímé potenciometrii i během potenciometrických titrací. V obou případech se vybírá měrná elektroda, jejíž potenciál závisí na koncentraci sledovaných iontů. [26]

Membránově ISE využívají vzniku potenciálu na membráně, která je propustná pro některé ionty. Membrána odděluje vnitřní roztok, ve kterém je uložena srovnávací elektroda, od vnějšího roztoku s analytem. Vybrané ionty prostupují membránou a způsobují vznik potenciálového rozdílu mezi povrchem membrány a okolním roztokem. Tento potenciálový rozdíl se nazývá Donnanův potenciál, jeho velikost závisí na aktivitě sledovaných iontů v roztoku. [26, 30]



Obrázek 9: potenciometrické měření s ISE [26]

Stanovení boru iontově selektivní elektrodou (ISE) je založeno na převedení sloučenin boru na tetrafluoroboritanů reakcí s kyselinou fluorovodíkovou. Měření probíhá v rozmezí hodnot pH 3,5 až 5,0. Membrána fluoroboritanové ISE propouští tetrafluoroboritanů za vzniku potenciálového rozdílu mezi povrchem membrány a okolním roztokem. Velikost potenciálového rozdílu je závislá na množství fluoroboritanů v roztoku. Elektroda je před vlastním měřením kalibrována pomocí roztoků o známé koncentraci boru. [31]

2.10.3 UV – VIS spektrofotometrické metody

UV – VIS spektrofotometrie zjišťuje, při kterých vlnových délkách a do jaké míry roztok analytu pohlcuje ultrafialové nebo viditelné záření (200 až 800 nm). Pokud na vzorek v kyvetě dopadá monochromatické záření, je prošlý zářivý tok ochuzen o odražené, rozptýlené a absorbované záření. Při předpokladu, že rozhodující část úbytku připadá na absorpci, je relativní část prošlého záření tzv. transmittance T určena poměrem prošlého zářivého toku ϕ a dopadajícího zářivého toku ϕ_0 :

$$T = \frac{\phi}{\phi_0}. \quad (10)$$

Transmittance (propustnost) nezávisí na velikosti dopadajícího zářivého toku. Pokud je absorpce nulová, je transmittance rovna jedné. Dekadický logaritmus převrácené hodnoty propustnosti se nazývá absorbance A :

$$A = -\log T = \log \frac{\phi_0}{\phi}. \quad (11)$$

S rostoucí absorpcí záření roste absorbance. Závislost absorbance na vlnové délce představuje absorpční spektrum vzorku. [26, 32]

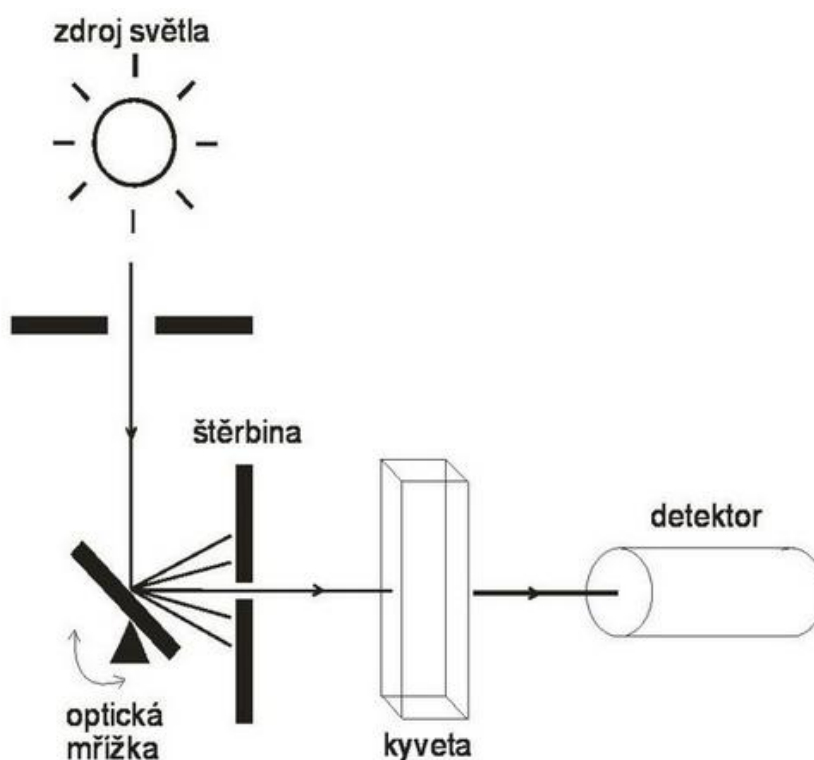
Nutnou podmínkou pro to, aby látka absorbovala záření je přítomnost funkčních skupin (chromoforů), které obsahují valenční elektrony o dostatečně nízké excitační energii. Stanovované analyty mohou přímo obsahovat chromofory nebo je využíváno reakce analytu s činidlem za vzniku sloučeniny s potřebnými chromofory. [32]

Při absorpci fotonu dochází k excitaci valenčních elektronů molekul a molekula přejde na jednu z mnoha vibračních a rotačních hladin. Tak je možná absorpce fotonů jen o málo se lišících energií a vytváření velmi blízkých absorpčních čar ve spektru, které splývají v pás. Poloha pásu ve spektru je charakterizována maximem při určité vlnové délce, při níž je absorpce nejvyšší, a je určena energií orbitalů, mezi kterými došlo k přechodu elektronů při excitaci. Po excitaci zůstává molekula ve vybuzeném stavu po velmi krátký časový úsek, potom přechází zářivými nebo nezářivými pochody do základního stavu. [26, 33]

Při kvantitativní analýze vzorků analytů se využívá přímé závislosti absorbance na koncentraci dané složky, kterou popisuje Lambert-Beerův zákon:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (12)$$

kde ε je molární absorpční koeficient, c je molární koncentrace stanovované látky a l je optická dráha kyvety. [26]



Obrázek 10: schéma spektrofotometru [34]

Běžně používaným činidlem pro spektrofotometrické stanovení boru je azomethin-H, který je vhodný pro pitné, podzemní, povrchové a více mineralizované vody. V některých zdrojích jsou uváděné i odpadní vody. [24, 35, 36] Princip metody s azomethinem-H je blíže popsán v praktické části.

Pro stanovení v povrchových, mořských a odpadních vodách je aplikován kurkumin [(1E,6E)-1,7-bis(4-hydroxy-3-methoxyfenyl)-1,6-heptadien-3,5-dion]. Okyselené vzorky s kurkuminem jsou opatrně vysušeny za vzniku červeně zbarveného produktu. Barevná látka

je rozpuštěna ve vhodném rozpouštědle a u získaného roztoku je měřena absorbance při vlnové délce kolem 550 nm. [24, 36, 37, 38]

Pro vody s větším množstvím boru ($1 - 10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) je určena metoda s karmínovým barvivem {vápenatá sůl 3-hydroxy-4[(4-methyl-2-sulfofenyl)azo]-2-naftalenkarboxylové kyseliny} nebo kyselinou karmínovou (7- β -D-glukopyranosyl-9,10-dihydro-3,5,6,8-tetrahydroxy-1-methyl-9,10-dioxo-2-anthracenkarboxylová kyselina). Tato barviva v prostředí koncentrované kyseliny sírové změní barvu z jasně červené na namodralé červenou případně modrou vhodnou pro měření absorbance při 585 nm. [38]

V minerálních vodách našla uplatnění metoda, kdy jsou formy boru převedeny na tetrafluoroboritany. Ultrazvukem podporovaná konverze probíhá za přítomnosti roztoku fluoridu a kyseliny sírové. Tetrafluoroboritany reagují s činidlem Astra phloxine R {1,3,3-trimethyl-2-[3-(1,3,3-trimethyl-1,3-*H*-indol-2-yliden)propenyl]-3H-indol chlorid}. Následnou mikroextrakcí směsí rozpouštědel se získá roztok vhodný pro měření absorbance při 553 nm. [39]

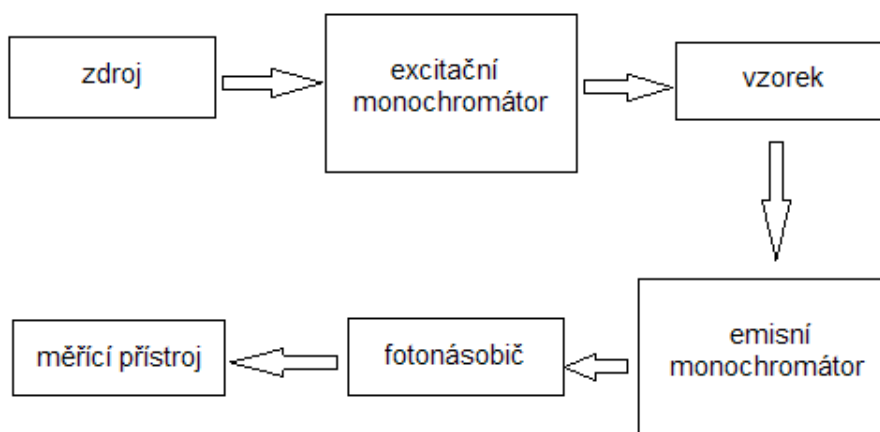
Další látky aplikovatelné při spektrofotometrii jsou: methylenová modř (odpadní vody), krystalová violet, methyloranž a azomethin-HR (přírodní vody) [23, 24].

2.10.4 Fluorimetrie

Fluorimetrie patří do metod luminiscenční spektrometrie. Studuje molekulami emitované záření, které má vlnovou délku odpovídající ultrafialové nebo viditelné oblasti spektra. Nejprve molekula, většinou v základním stavu, absorbuje foton (excitační záření). Díky tomu přejde do elektronově excitovaného stavu, zde setrvá velmi krátkou dobu (doba života excitovaného stavu) a vyzářením fotonu se zbaví nadbytečné energie a přejde zpět do základního stavu. Hovoříme o zářivém přechodu na základní hladinu – o fluorescenci. [26, 40]

Fluorimetrií lze analyzovat fluoreskující látky tzv. fluorofory, které obsahují ve své molekule reaktivní skupiny. Pokud analyt není schopen fluorescence, využívá se převedení na fluoreskující produkty reakcí s fluorofory. Hlavní předností fluorimetrie je její selektivnost, protože pro každou látku jsou charakteristické dvě vlnové délky a to excitační a emisní. Další výhodou je citlivost z důvodu úměrnosti intenzity emitovaného záření s excitačním zářením. Při vyšších koncentracích analytu dochází ke zhášení fluorescence (koncentrační zhášení, absorpce vzorkem). [40, 41]

Ze záření vysílaného výbojkou (rtuťová, xenonová) je izolován světelný tok požadovaných vlnových délek (filtr, monochromátor), který následně dopadá na vzorek a excituje analyt. Fluorescenční záření vystupuje ze vzorku všemi směry. Aby měřené emitované záření nebylo ovlivněno dopadajícím zářivým tokem, probíhá měření většinou ve směru kolmém na budící paprsek. [41, 42]



Obrázek 11: blokové schéma fluorescenčního spektrofotometru [26, 40]

Bor tvoří fluoreskující sloučeniny v koncentrované kyselině sírové s dibenzoylmethanem, benzofenonem, kyselinou salicylovou, kyselinou acetylsalicylovou, kyselinou karmínovou, quinizarinem (1,8-dihydroxy-9,10-anthracendion) a s alizarinovou červení S (3,4-dihydroxy-9,10-dioxoanthracen-2-sulfonát sodný). Tyto fluorofory nejsou prozatím využívány. Dobrých výsledků bylo dosaženo s fluorescenčním činidlem alizarinová červen S v kombinaci s průtokovou injekční analýzou při analýze galvanických roztoků. V rozboru vod je používána kyselina chromotropová (4,5-dihydroxynaftalen-2,7-disulfonová kyselina), vlnová délka budícího záření je 313 nm a emisního 360 nm. Metoda s kyselinou chromotropovou bývá spojována s průtokovou injekční analýzou nebo sekvenční injekční analýzou. [43, 44]

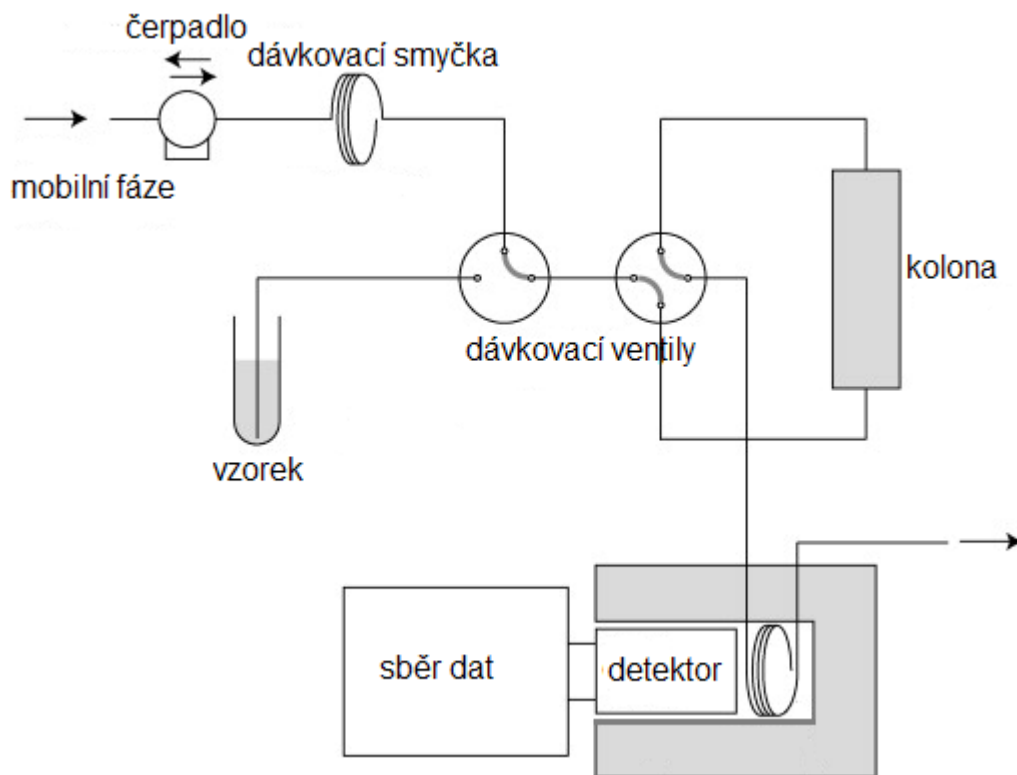
Relativně novou fluorimetrickou metodou je stanovení sloučenin boru azomethinem-H. Pomalá tvorba komplexů z azomethinu-H a boritanů je urychlena přidavkem SDS (dodecylsulfát sodný), který také zvětšuje intenzitu měřeného signálu. Používá se excitační záření s vlnovou délkou 416 nm a emitované fluorescenční záření je měřeno při 486 nm. [45, 46]

2.10.5 Iontově-výměnná chromatografie

Chromatografie je separační metoda založená na rozdělování látek mezi dvě vzájemně nemísitelné fáze – mobilní (pohyblivou) a stacionární (nepohyblivou). U iontově-výměnné chromatografie rozhodují o separaci látek různě velké elektrostatické přitažlivé síly mezi funkčními skupinami stacionární fáze a ionty vzorku. Podle náboje analytu lze iontovou chromatografii rozdělit do dvou základních skupin – na aniontovou a kationtovou. Stacionární fází jsou měniče iontů (iontoměniče), tvořené organickými i anorganickými materiály. Na svém povrchu nesou funkční skupiny. Iontoměniče se dělí na anexy, jejichž funkční skupiny jsou zásadité (výměna aniontů), a katexy s kyselými funkčními skupinami (výměna kationtů). [26, 47]

Složení mobilní fáze se také liší v závislosti na výměně kationtů nebo aniontů. Hlavní složkou bývá většinou voda, do které jsou dle potřeby přidány různé anorganické i organické kyseliny a zásady. Pro aniontovou výměnu jsou využívány alkalické roztoky (CO_3^{2-} , HCO_3^- , NaOH, KOH), pro kationtovou chromatografii se používají roztoky silných minerálních kyselin (HCl, HNO_3) často s přidavkem organických kyselin. [26, 47]

Jako detekční systém nejčastěji slouží vodivostní detektor. Vzhledem k vysoké vodivosti elučního činidla je před detektorem zařazen supresor (sekundární kolona), který sníží vodivost pozadí. Grafickým výstupem je tzv. chromatogram – graf závislosti signálu na retenčním čase nebo objemu elučního činidla. [26, 34, 47]



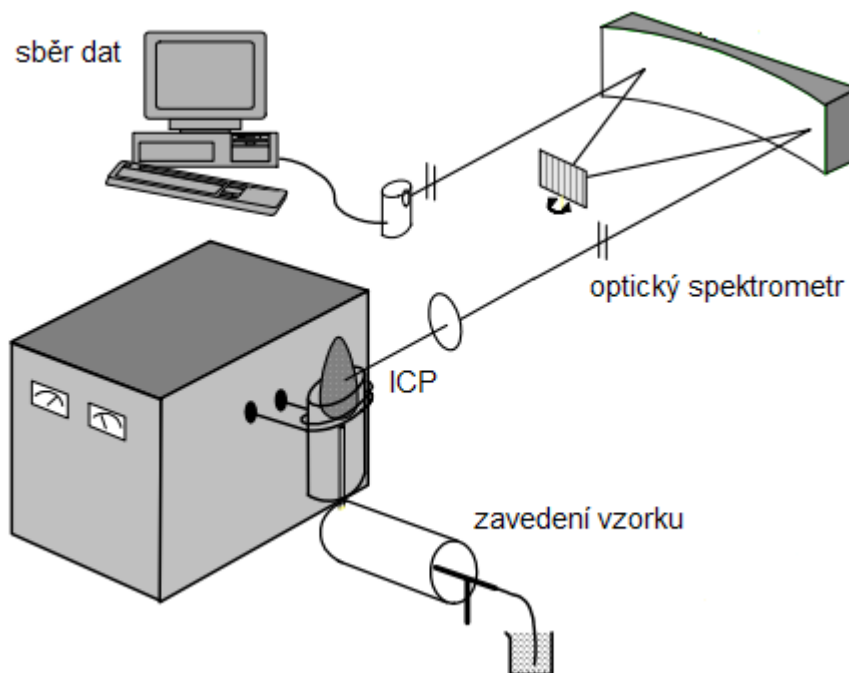
Obrázek 12: schéma iontového chromatografu [48]

Bor ve formě kyseliny borité je v kyselém prostředí převeden na tetrafluoroboritany (BF_4^-), které lze stanovit aniontovou výměnou s koncovým detektorem vodivosti. Jako mobilní fáze slouží roztok NaOH, výměnná kolona je naplněna anexem. Pro snížení vodivosti pozadí je použit supresor. [49]

2.10.6 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem je založena na měření viditelného a blízkého ultrafialového záření, které je emitováno vzorkem, za použití indukčně vázaného plazmatu jako budícího zdroje. Má důležité postavení v analýze roztoků, je použitelná pro více než 70 prvků. [50, 51]

Indukčně vázané plazma (ICP) vzniká působením vysokofrekvenčního elektromagnetického pole pomocí indukční cívky v prostředí argonu. Z kapalného vzorku je ve zmlžovači vytvořen aerosol. Drobné kapky jsou vlivem vysoké teploty v plazmatu převedeny do plynné fáze, ve které nastane atomizace a excitace elektronů. Následuje rychlá deexcitace a emise záření (tvorba emisního spektra). Vlnové délky čar atomového emisního spektra jsou pro každý prvek charakteristické. Intenzita určitých čar je úměrná počtu atomů prvku v plazmě. Emitované záření je rozděleno monochromátorem případně polychromátorem a intenzita světelného záření je převedena v různých typech fotodetektorů na slabý elektrický proud. Po zesílení vzniklého proudu je změřena jeho velikost, která je výchozím údajem pro určení množství analyzovaného prvku. [25, 26, 51, 52]



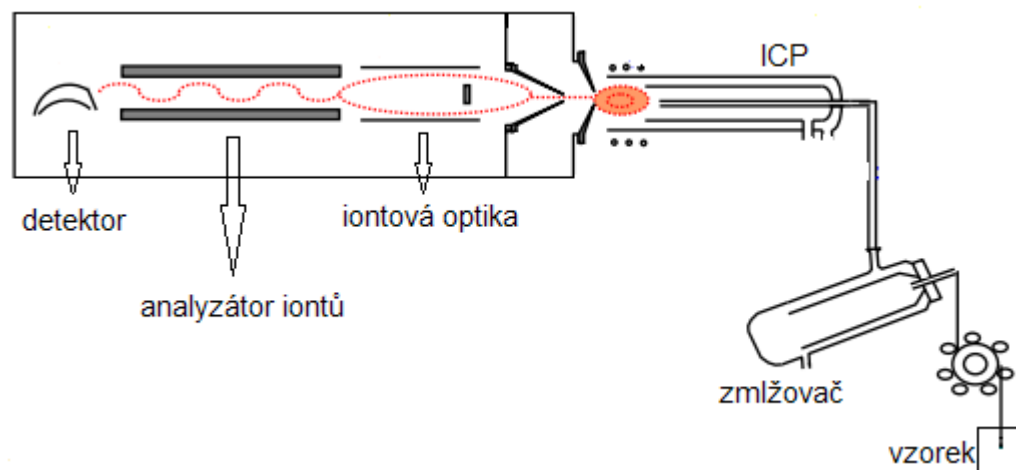
Obrázek 13: schéma ICP-OES [51]

Typické vlnové délky emitovaného záření, při kterých je detekován bor, jsou 249,68 nm, 249,77 nm a 182,52 nm. Metoda ICP OES je vhodná nejen pro vody, ale také pro pevné matrice (půda, horniny, rostliny a biologické vzorky) po jejich převedení do roztoku. [25]

2.10.7 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

ICP-MS kombinuje indukčně vázané plazma (zdroj kladně nabitých částic) a hmotnostní spektrometrii, která separuje vzniklé ionty podle hodnoty podílu jejich hmotnosti a náboje. Mezi hlavní výhody této metody lze zahrnout velmi nízké limity detekce, nezaměnitelnost hmotnostních spekter a možnost měření izotopových poměrů prvků. [26, 53, 54]

Vlastní hmotnostní spektrometr se skládá z iontové optiky, iontového separátoru a detektoru. Iontová optika nejprve rozostřuje svazek iontů, poté zaostřuje a urychluje pohyb iontů do separátoru. Často je jako iontový separátor využíván kvadrupólový analyzátor. Kvadrupól tvoří čtyři rovnoběžné kovové tyče. Na tyče je přivedeno stejnosměrné a střídavé napětí. Volbou velikosti stejnosměrného a střídavého napětí projdou mezi tyčemi pouze kationty se specifickým poměrem hmotnosti a náboje m/z . Ostatní ionty se střetnou s některou z tyčí a vybijí se. Separátorem prošlý proud iontů je v detektorech iontů (Faradayova past, elektronový násobič) převeden na proud elektronů a po zesílení je změřena velikost vzniklého elektrického proudu. Grafickým záznamem je tzv. hmotnostní spektrum – závislost relativní intenzity iontového proudu na podílu m/z . [26, 53, 54]



Obrázek 14: schéma ICP-MS [54]

Bor je v plazmatu ionizován na kationty B^+ . Parametry iontového analyzátoru jsou nastavené pro průchod iontů s poměrem hmotnosti a náboje m/z 10 a 11. Metoda je aplikovatelná pro všechny druhy vod. [25]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část byla zaměřena na stanovení boru spektrofotometricky s azomethinem-H a jejím cílem bylo zjištění časové stability vzorků.

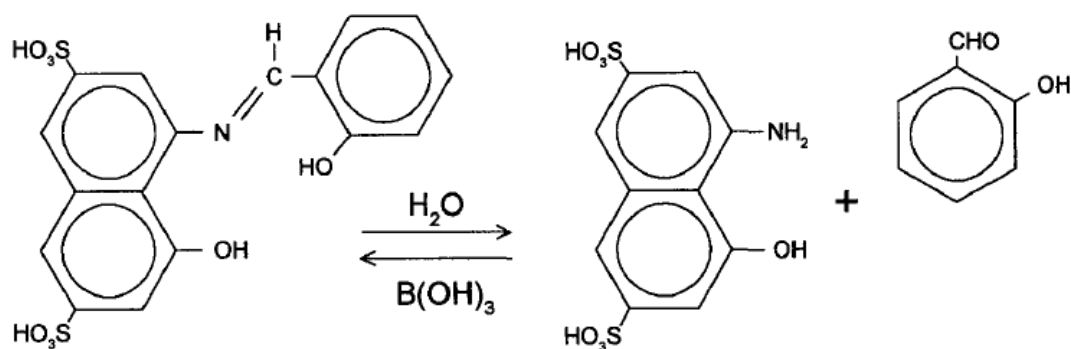
V souladu se standardním operačním postupem byla určena závislost absorbance na koncentraci vzorku (kalibrační křivka). Ověření možnosti uchovávat vzorky po dobu jednoho měsíce bylo rozděleno do dvou částí. Nejprve byla stanovena stabilita společně s vlivem materiálu použitých vzorkovnic pro dva reálné vzorky a jeden uměle připravený vzorek, současně byl monitorován vliv přítomnosti vzduchu ve vzorkovnicích. V další části byla srovnávána stabilita reálných a uměle připravených vzorků o přibližně stejné koncentraci analytu a zároveň byla zjišťována možnost konzervace vzorků hydroxidem amonným. Všechny vzorky byly uchovávány při doporučené teplotě po dobu dvou měsíců a v týdenních intervalech bylo prováděno stanovení boru. S každou sérií měření byl analyzován kontrolní vzorek. Po zjištění, že na stanovení má významný vliv acidita roztoku, byla ve vzorcích o různé aciditě proměřena absorpční spektra. Nakonec byla testována nutnost předúpravy více znečištěných povrchových vod mechanickou homogenizací.

3.1 Spektrofotometrické stanovení boru s azomethinem-H

3.1.1 Princip stanovení

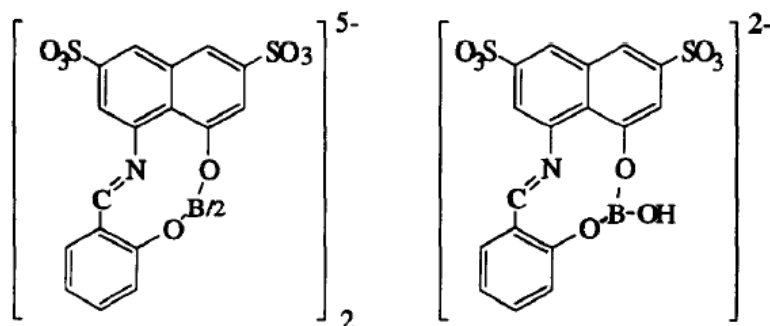
Díky své jednoduchosti, citlivosti, malému počtu interferencí a relativní rychlosti je stanovení s azomethinem-H nejběžnější spektrofotometrickou metodou. Stanovení je určeno pro podzemní, mořské a geotermální vody. [25] Běžně se také používá při analýze pitných a méně znečištěných povrchových vod. [36]

Ačkoli je tato metoda úspěšně používána, reakční mechanismus nebyl dosud plně potvrzen. Dle některých zdrojů dochází k tvorbě bor-azomethinových chelátů při rozsahu hodnot pH od 4,5 do 7,3. V jiných bylo potvrzeno, že azomethin-H ve vodě hydrolyzuje a rozsah hydrolyzy je závislý na hodnotě pH. Za přítomnosti boru dochází k jeho zpětné kondenzaci. Jde vlastně o borem katalyzovanou kondenzaci azomethinu-H. [55]



Obrázek 15: hydrolyza a kondenzace azomethinu-H [55]

Podle normovaného postupu azomethin-H, kondenzační produkt H-kyseliny (8-amino-naft-1-ol-3,6-disulfonová kyselina), se salicylaldehydem reagují s rozpuštěnými formami boritanů při pH kolem 6. Vznikne žlutý komplex, který je vhodný k spektrofotometrickému měření v oblasti maximální absorpce v rozmezí od 410 nm do 420 nm. [35]



Obrázek 16: možné cheláty boru s azomethinem [56]

3.1.2 Rozsah užití

Stanovovanou látkou je bor v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ v pitných, málo znečištěných podzemních, povrchových i více mineralizovaných vodách. Metodu lze použít pro koncentrace boru od $0,01 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ do $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Při vyšším obsahu boru musí být vzorky ředěny. [35]

3.1.3 Rušivé vlivy

V pitné vodě jsou rušivé vlivy málo pravděpodobné. Také je známo, že přítomnost Mg^{2+} , Zn^{II} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} a NO_3^- neovlivňují stanovení. Pozitivní chybu výsledků mohou způsobit Mn^{II} , $\text{Zr}^{III,IV}$, $\text{Cr}^{III,VI}$, $\text{Ti}^{III,IV}$, Cu^{II} , V^{II-V} , Al^{III} , Be^{II} , Fe^{II} a huminové nebo nerozpuštěné látky. [35, 36]

3.1.4 Chemikálie

3.1.4.1 Demineralizovaná voda

3.1.4.2 Azomethin-H, Merck

1 g sodné soli azomethinu-H ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NNaO}_8\text{S}_2$) a 3 g kyseliny L+askorbové ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) se rozpustí ve 100 ml odměrné baňce a po rozpuštění se objem baňky doplní demineralizovanou vodou po rysku. Roztok se uchovává v polyethylenové lahvi při teplotě 4 až 6 °C maximálně po dobu jednoho týdne. [35]

3.1.4.3 Tlumivý roztok

250 g octanu amonného ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) se rozpustí v 250 ml demineralizované vody, přidá se 80 ml kyseliny sírové (H_2SO_4 , $\rho = 1,21 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$), 5 ml koncentrované kyseliny fosforečné (H_3PO_4 , $\rho = 1,21 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$), 1,0 g kyseliny citronové ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a 1,0 g dihydrátu ethylendiamintetraoctanu disodného ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Roztok se uchovává v polyethylenové lahvi ve tmě při laboratorní teplotě a je stálý 6 měsíců. [35, 57]

3.1.4.4 Azomethinové činidlo

Smísí se jeden díl roztoku azomethinu-H a jeden díl tlumivého roztoku, činidlo se připravuje vždy čerstvé a těsně před stanovením. [35]

3.1.4.5 Certifikovaný referenční materiál Astasol-B Analytika®, $\rho = (1\,000 \pm 2) \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Jde o jednoprvkový vodný kalibrační roztok boru. Výchozí látkou je kyselina boritá o čistotě 99,99 %. Slouží pro přípravu kalibrační řady. Vodný roztok kyseliny borité je stabilizovaný přídavkem 0,5% hydroxidu amonného. [58] Nová kalibrační křivka se běžně připravuje jednou za rok a každé čtvrtletí jsou kontrolovány dva body kalibrační křivky. [57]

3.1.4.6 Standardní roztok CertiPUR Merck B, $\rho = (1\,000 \pm 2) \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

S každou sérií vzorků se provádí analýza kontrolního vzorku ($0,200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), připraveného ze standardního roztoku CertiPUR Merck B.

3.1.5 Přístroje a pomůcky

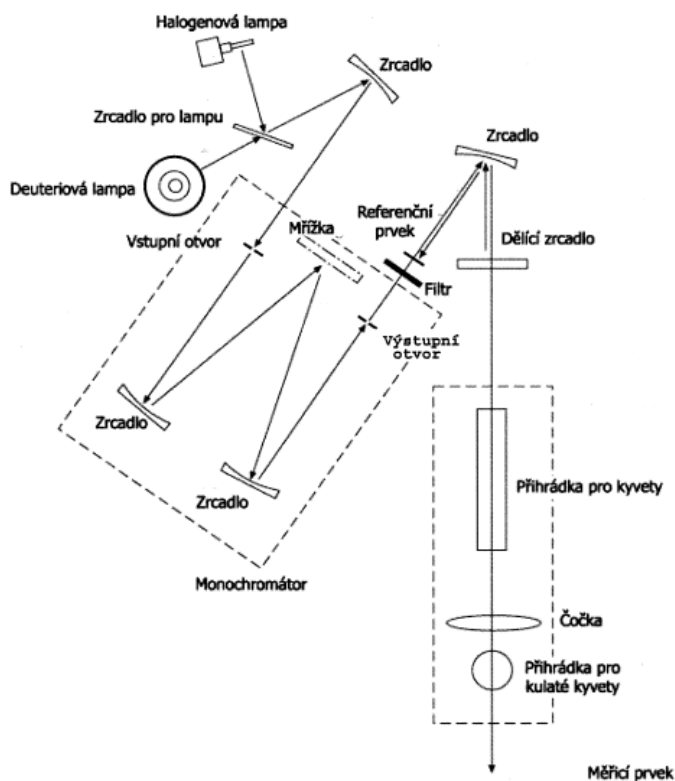
3.1.5.1 Laboratorní nádobí z plastu

Pro stanovení boru je nutné používat obvyklé laboratorní pomůcky (pipety, kádinky, baňky, vzorkovnice) z polypropylenu, polyethylenu nebo polytetrafluorethylenu. Norma ČSN ISO 9390 navíc povoluje používat speciální termálně odolné sklo, které je prosté boritanů. Také je třeba dbát na to, aby detergenty na mytí pomůcek a nádobí neobsahovaly boritany, k otírání se nesmějí používat papírové utěrky. [35]

3.1.5.2 Spektrofotometr HACH DR 5 000

Tabulka č. 2: funkční charakteristiky spektrofotometru [59]

Zdrojová lampič pro viditelné spektrum	plynem plněná halogenová lampič
Zdrojová lampič pro ultrafialové spektrum	deuteriová lampič
Rozsah vlnové délky	190 – 1 100 nm
Rozlišení vlnové délky	0,1 nm
Rychlost skenování	900 nm za minutu
Spektrální šířka pásma	2 nm



Obrázek 17: cesta paprsku ve spektrofotometru Hach [59]

3.1.5.3 Křemenná kyveta

Měření se provádí v 1 cm křemenné kyvetě při vlnové délce 415 nm. [57]

3.1.5.4 Termostat Q-CELL

Teplota temperace je 20 ± 1 °C.

3.1.5.5 pH-metr WTW 538

3.1.6 Odběr a uchovávání vzorku

Vody jsou odebírány do 100 ml polyethylenových vzorkovnic a do doby analýzy se skladují při teplotě 1 až 5 °C. [57]

3.1.6.1 Postup odběru

Pokud se voda odebírá z průtočného kohoutu, je polyethylenová vzorkovnice o objemu 100 ml dvakrát vypláchnuta odebíranou vodou a potom naplněna po okraj bez bublin. Pokud jde o odběr z neprůtočného kohoutu, musí se nejprve odpustit stagnující voda z potrubí a dále se postupuje jako v předchozím případě. Při odběru z volné hladiny se využívají vhodná odběrová zařízení, případně vzorkovnice na řetězu, opět je nutné vzorkovnici nejprve vypláchnout odebíranou vodou. [60]

3.1.7 Postup zkoušky

Do plastové zkumavky se odpipetuje 25 ml vzorku, přidá se 10 ml azomethinového činidla, vše se promíchá. Dále se vzorek uloží na 2 hodiny do termostatu, který je temperován na 20 ± 1 °C. Po 2 hodinách se změří hodnota absorbance při vlnové délce 415 nm v 1 cm kyvetě proti slepému pokusu. Vzorky se vytahují z termostatu jednotlivě a bezprostředně před vlastním měřením, protože teplota a světlo výrazně ovlivňuje intenzitu zbarvení. Na slepý pokus se odpipetuje 25 ml demineralizované vody, která se vybarví stejným způsobem jako stanovovaný vzorek. [35, 57]

Norma ČSN ISO 9390 doporučuje měření absorbance vzorků proti destilované vodě. V laboratoři se původně měřilo proti rozpouštědлу (demineralizovaná voda), ale z praktických důvodů bylo nastavení nuly na rozpouštědlo zrušeno. Nyní se u všech spektrofotometrických stanovení měří proti slepému pokusu.

3.1.8 Kalibrace

Z certifikovaného referenčního materiálu Astasol B se připraví kalibrační roztoky o koncentracích boru od $0,100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ do $1,000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a jsou zpracovány výše uvedeným postupem. Výsledné hodnoty absorbancí jednotlivých kalibračních roztoků jsou zadány do softwaru spektrofotometru, který vyhodnotí kalibrační křivku. [57]

3.1.9 Vyjadřování výsledků

Výpočet koncentrace boru v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ provádí spektrofotometr ze závislosti $c = f(A)$, zjištěné z dříve uložené kalibrační křivky. [57]

3.1.10 Kontrola kvality

S každou sérií vzorků se provádí analýza kontrolního vzorku ($0,200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), který je připraven ze standardního roztoku firmy Merck.

Dvakrát měsíčně se provádí duplicitní měření slepého pokusu proti demineralizované vodě pro kontrolu absence boru v této vodě. Hodnoty absorbance by se měly dle normy ČSN ISO 9390 pohybovat pro 1 cm kyvetu od 0,100 do 0,170.

Laboratoř se pravidelně účastní mezilaboratorních porovnávacích zkoušek (MPZ) pro všechna stanovení včetně boru.

3.2 Výsledky a diskuze

3.2.1 Kalibrační křivka

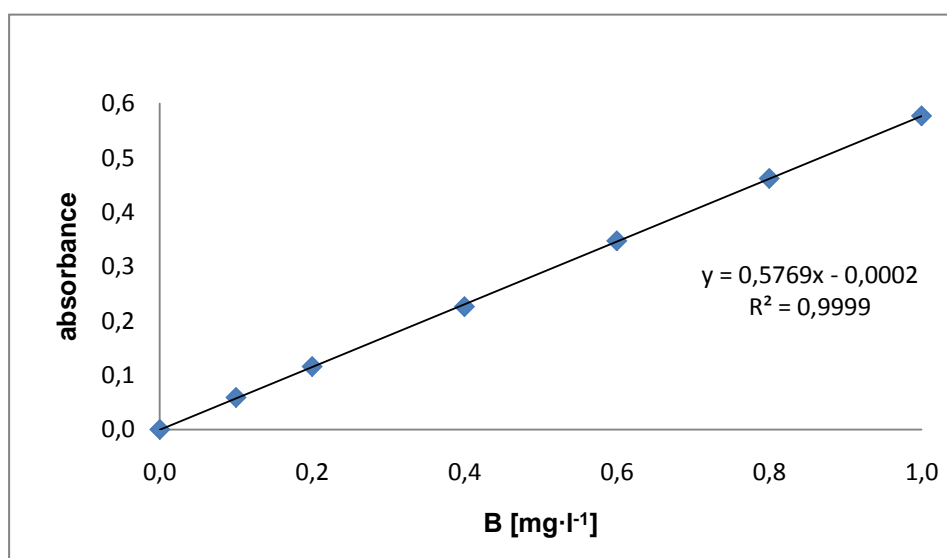
Z certifikovaného roztoku Astasol-B byl připraven pracovní roztok, ze kterého byly namíchány kalibrační roztoky. Kalibrační řada byla zpracována dle schváleného postupu – 25 ml jednotlivých kalibračních roztoků bylo napipetováno do plastových zkumavek, do nichž bylo následně odměřeno azomethinové činidlo. Stejným způsobem byl nachystán slepý pokus. Po uplynutí 2 hodin po přidání činidel byly u jednotlivých roztoků měřeny absorbance při vlnové délce 415 nm proti slepému pokusu. Získané hodnoty absorbancí s příslušnými koncentracemi byly vloženy do softwaru spektrofotometru, který vyhodnotil kalibrační křivku. Po uložení nové kalibrační křivky byl ihned proměřen kontrolní vzorek o známém množství boru.

Tabulka 3: Příprava kalibrační řady

Roztoky	pracovní	kalibrační					
B [mg·l⁻¹]	10,000	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800	1,000

Tabulka 4: Kalibrační křivka – naměřené hodnoty absorbance

B [mg·l⁻¹]	Absorbance
0,000	0,000
0,100	0,059
0,200	0,116
0,400	0,226
0,600	0,347
0,800	0,462
1,000	0,577



Obrázek 18: kalibrační křivka boru

Z obrázku 18 je patrné, že kalibrační křivka splňuje v oblasti měřených absorbancí podmínku linearity. Výsledná hodnota kontrolního standardu po uložení nové kalibrační křivky byla $0,202 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

3.2.2 Zjištění stability vzorku a vliv vzorkovnic na uchování vzorku

Do dvou 2 l polyethylenových vzorkovnic byly odebrány dva reálné vzorky o koncentracích boru, které se běžně stanovují v laboratoři. Vzorky vody byly po důkladném promíchání rozlity do polyethylenových vzorkovnic a do nádob z borosilikátového skla. Ze standardního roztoku CertiPUR Merck B byl připraven umělý vzorek ($0,500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), který byl rozlit stejným způsobem jako reálné vzorky. Každý vzorek byl tedy rozdělen do 4 sérií a to do:

- 8 polyethylenových (PE) vzorkovnic bez vzduchové bubliny
- 8 polyethylenových (PE) vzorkovnic se vzduchovou bublinou
- 8 borosilikátových (BS) vzorkovnic bez vzduchové bubliny
- 8 borosilikátových (BS) vzorkovnic se vzduchovou bublinou

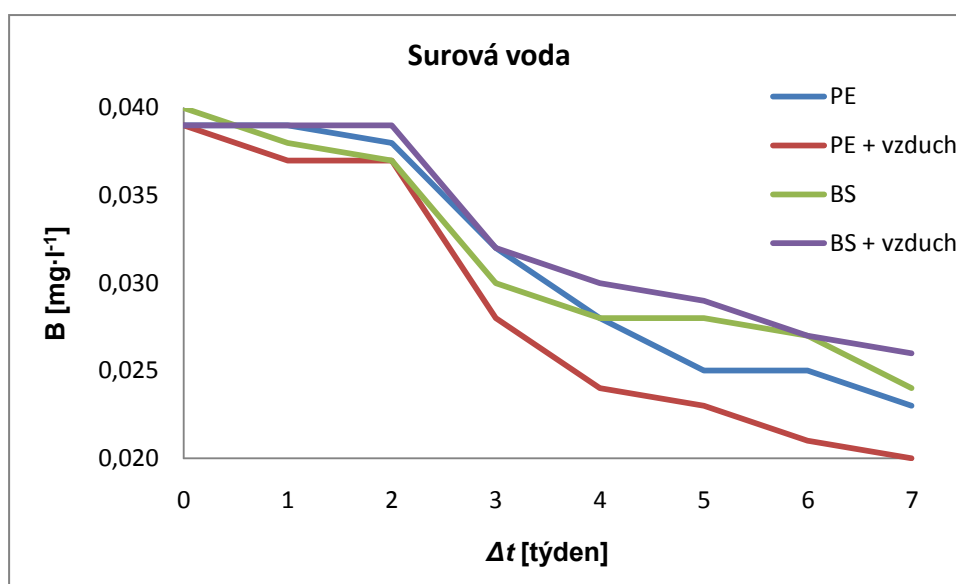
Okamžitě po přípravě dílčích vzorků bylo provedeno první měření boru z jednotlivých vzorkovnic, ostatní vzorky byly uloženy do lednice, kde byly uchovávány při teplotě od 1°C do 5°C . Bor byl stanovován v sedmidenních intervalech po dobu sedmi týdnů. Koncentrace boru uvedené v tabulkách jsou průměrné hodnoty ze dvou měření. S každou sérií byl proměřen kontrolní vzorek připravený ze standardního roztoku CertiPUR Merck B.

Tabulka č. 5: stabilita reálných vzorků a vliv materiálů vzorkovnic

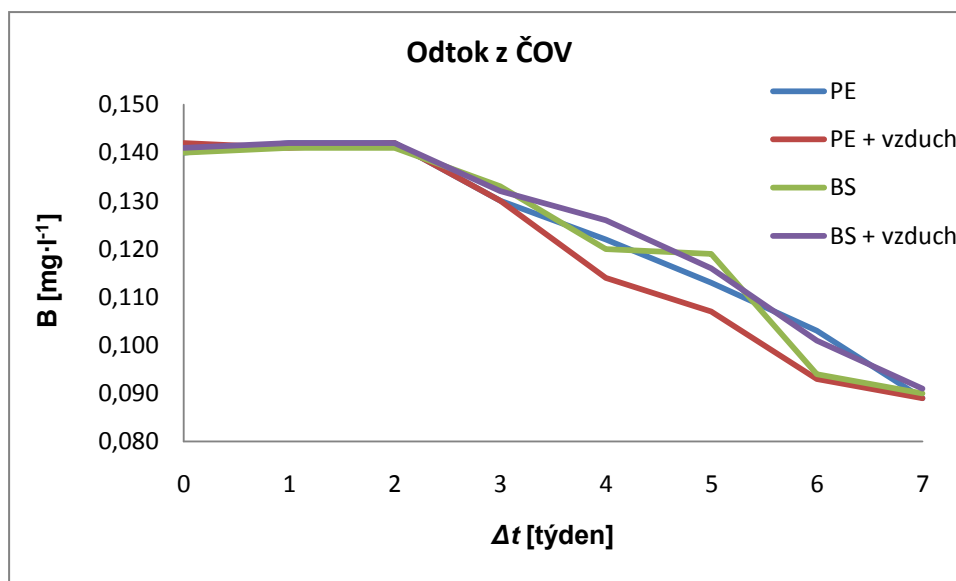
vzorek	surová voda				odtok z ČOV			
materiál	PE	PE	BS	BS	PE	PE	BS	BS
vzduch	ne	ano	ne	ano	ne	ano	ne	ano
Δt [týden]	B [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]				B [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]			
0	0,039	0,039	0,040	0,039	0,140	0,142	0,140	0,141
1	0,039	0,037	0,038	0,039	0,142	0,141	0,141	0,142
2	0,038	0,037	0,037	0,039	0,142	0,142	0,141	0,142
3	0,032	0,028	0,030	0,032	0,130	0,130	0,133	0,132
4	0,028	0,024	0,028	0,030	0,122	0,114	0,120	0,126
5	0,025	0,023	0,028	0,029	0,113	0,107	0,119	0,116
6	0,025	0,021	0,027	0,027	0,103	0,093	0,094	0,101
7	0,023	0,020	0,024	0,026	0,089	0,089	0,090	0,091

Tabulka č. 6: stabilita uměle připraveného vzorku; měření kontrolního vzorku

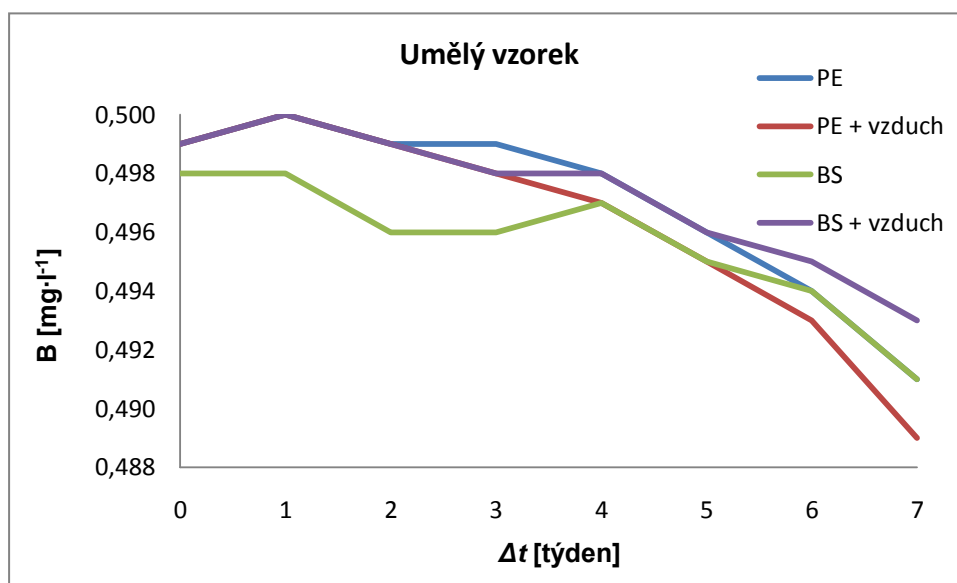
vzorek	uměle připravený				kontrolní
materiál	PE	PE	BS	BS	
vzduch	ne	ano	ne	ano	
Δt [týden]	B [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]				B [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]
0	0,499	0,499	0,498	0,499	0,202
1	0,500	0,500	0,498	0,500	0,203
2	0,499	0,499	0,496	0,499	0,198
3	0,499	0,498	0,496	0,498	0,199
4	0,498	0,497	0,497	0,498	0,200
5	0,496	0,495	0,495	0,496	0,199
6	0,494	0,493	0,494	0,495	0,198
7	0,491	0,489	0,491	0,493	0,200



Obrázek 19: srovnání stability surové vody v různých typech vzorkovnic



Obrázek 20: srovnání stability odtoku z ČOV v různých typech vzorkovnic



Obrázek 21: stabilita uměle připraveného vzorku v různých typech vzorkovnic

Z tabulek a grafů je patrné, že u reálných vzorků docházelo od třetího týdne měření k poklesu koncentrace boru. U surové vody se úbytek ve třetím týdnu pohyboval od 18 % do 28 %, v posledním týdnu bylo zaznamenáno snížení obsahu boru o 33 % až 49 %. Nejmenší úbytek byl pozorován ve vzorku uchovávaném ve vzorkovnici z borosilikátového skla s přítomností vzduchové bubliny. Zde mohlo pravděpodobně dojít k uvolnění sloučenin boru ze skla a kontaminaci vzorku. Odtok z ČOV vykazoval ve třetím týdnu měření úbytek od 5 % do 8 % a v posledním týdnu od 35 % do 37 % a ve všech typech vzorkovnic byl přibližně stejný úbytek koncentrace boru. U uměle připraveného vzorku byl pokles koncentrace pozvolný a v posledním týdnu dosahoval od 1 % do 2 %.

3.2.3 Zjištění stability a možnost konzervace vzorku hydroxidem amonným

Do dvou 2 l polyethylenových vzorkovnic byly odebrány dva reálné vzorky, u kterých bylo okamžitě určeno množství boru. Ze standardního roztoku CertiPUR Merck B byly připraveny roztoky o podobných koncentracích, jako měly reálné vzorky. Všechny vzorky byly rozlity do polyethylenových nádob bez přítomnosti vzduchové bubliny. U reálných vod byla navíc připravena jedna sada s přidavkem hydroxidu amonného (0,05 %). Celkem tedy bylo nachystáno:

- 8 reálných vzorků s nižším obsahem boru
- 8 reálných vzorků s nižším obsahem boru a s přidavkem hydroxidu amonného
- 8 reálných vzorků s vyšším obsahem boru
- 8 reálných vzorků s vyšším obsahem boru a s přidavkem hydroxidu amonného
- 8 uměle připravených vzorků s nižším obsahem boru ($0,040 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
- 8 uměle připravených vzorků s vyšším obsahem boru ($0,150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

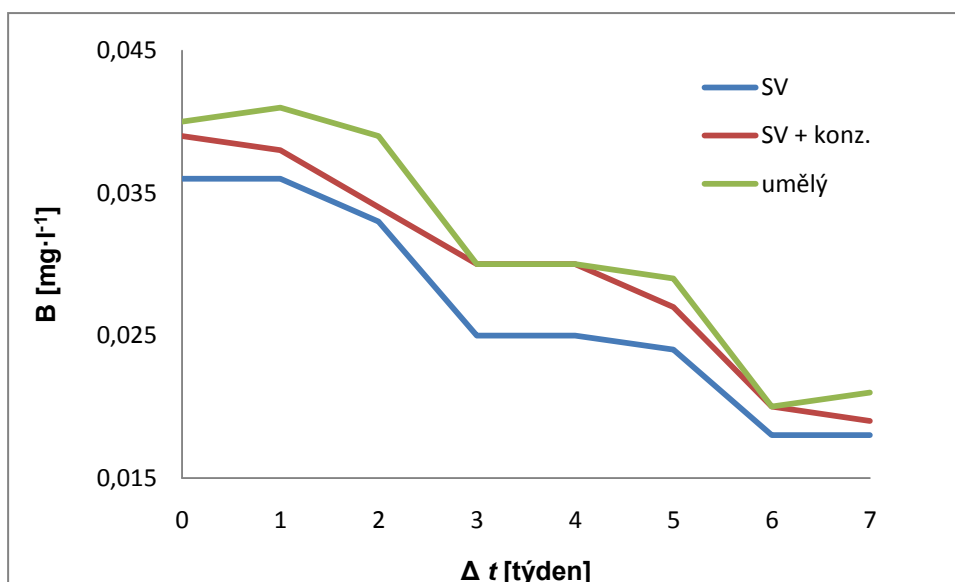
Ihned po přípravě dílčích vzorků bylo provedeno první měření boru z jednotlivých vzorkovnic, ostatní vzorky byly uloženy do lednice, kde byly uchovávány při teplotě od 1°C do 5°C . Bor byl stanovován v sedmidenních intervalech po dobu sedmi týdnů. Koncentrace boru uvedené v tabulkách jsou průměrné hodnoty ze dvou měření. S každou sérií byl proměřen kontrolní vzorek připravený se standardního roztoku CertiPUR Merck B.

Tabulka č. 7: stabilita surové vody, konzervované surové vody a uměle připraveného vzorku; měření kontrolního vzorku

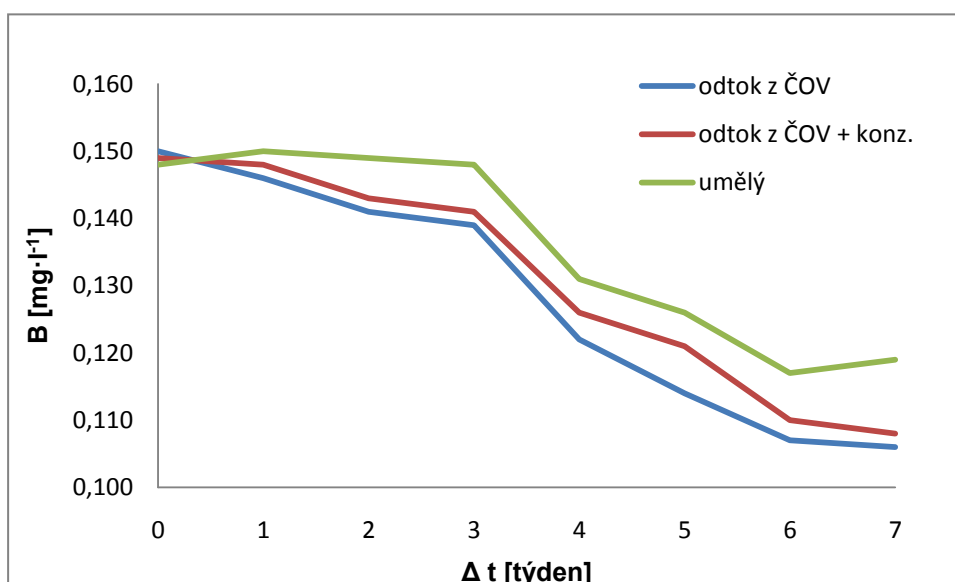
vzorek	surová voda		umělý	kontrolní
konzervace	ne	ano		
Δt [týden]	B [mg·l ⁻¹]		B [mg·l ⁻¹]	
0	0,036	0,039	0,040	0,200
1	0,036	0,038	0,041	0,205
2	0,033	0,034	0,039	0,197
3	0,025	0,030	0,030	0,207
4	0,025	0,030	0,030	0,203
5	0,024	0,027	0,029	0,203
6	0,018	0,020	0,020	0,199
7	0,018	0,019	0,021	0,196

Tabulka č. 8: stabilita odtoku z ČOV, konzervovaného odtoku z ČOV a umělého vzorku

vzorek	odtok z ČOV		umělý
konzervace	ne	ano	
Δt [týden]	B [mg·l ⁻¹]		B [mg·l ⁻¹]
0	0,150	0,149	0,148
1	0,148	0,148	0,150
2	0,141	0,143	0,149
3	0,139	0,141	0,148
4	0,122	0,126	0,131
5	0,114	0,121	0,126
6	0,107	0,110	0,117
7	0,106	0,108	0,119



Obrázek 22: srovnání stability různých vzorků o přibližně stejném obsahu boru ($0,040 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)



Obrázek 23: srovnání stability různých vzorků o přibližně stejném obsahu boru ($0,150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

Z tabulek a grafů je patrné, že u reálných vzorků docházelo k úbytku obsahu boru již ve druhém týdnu od odběru vzorků. V méně koncentrovaném uměle připraveném vzorku se pokles projevil třetí týden a ve více koncentrovaném uměle připraveném vzorku až čtvrtý týden. V posledním týdnu měření byl u surové nekonzervované vody zaznamenán 50% úbytek, u surové konzervované 51% úbytek. U nekonzervovaného odtoku z ČOV bylo množství boru sníženo celkem o 29 %, u konzervovaného odtoku o 28 %. U méně koncentrovaného umělého vzorku se konečný úbytek pohyboval kolem 48 % a u více koncentrovaného jen kolem 20 %.

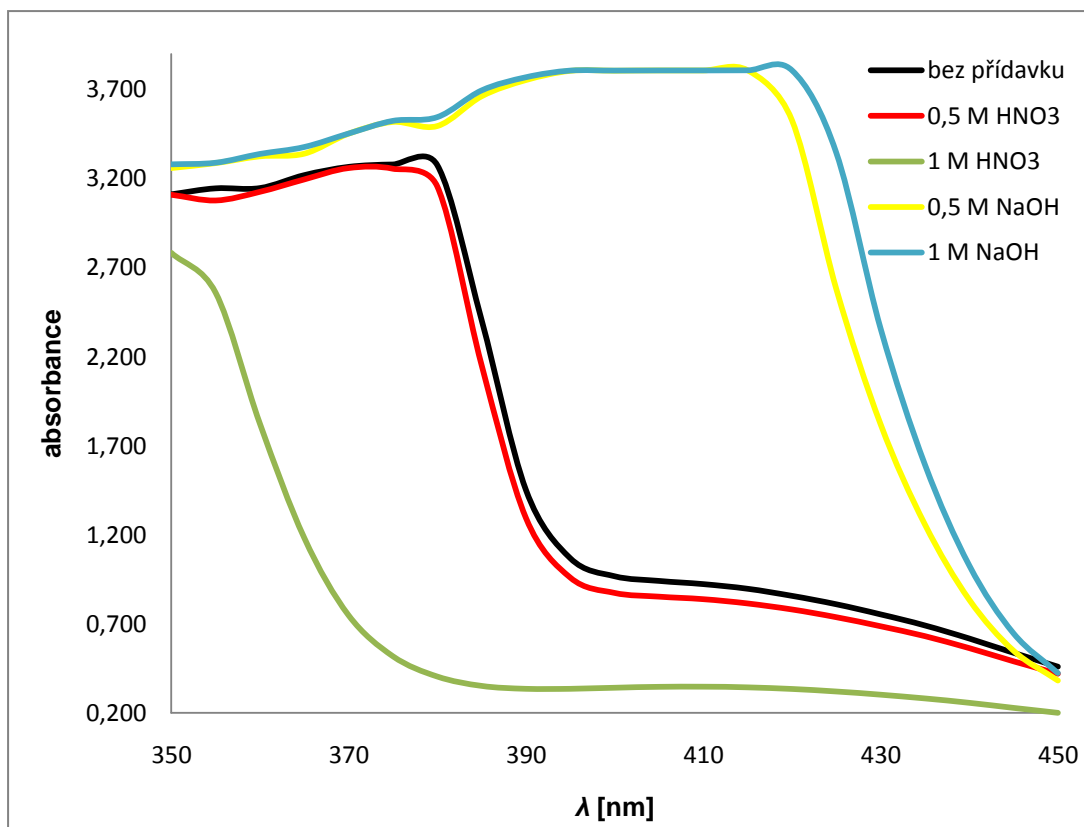
3.2.4 Vliv acidity

U běžně stanovovaných vzorků v laboratoři se hodnoty pH pohybují od 6,0 do 8,5. Po vybarvení azomethinovým činidlem a uchování dle normovaného postupu se hodnoty pH snížily na 4,80 až 4,95. Bylo uvažováno, že odtok z ČOV bude před vlastní analýzou upraven mineralizací, kdy se do vzorku přidává kyselina dusičná ($1,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Při ověřování této možnosti vyšlo najevo, že přítomnost kyseliny nepříznivě ovlivňuje výslednou absorbanci vzorku. Proto byla u vzorků o stejné koncentraci boru s různou aciditou proměřena absorpční spektra. Pro úpravu byla použita koncentrovaná kyselina dusičná ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a hydroxid sodný ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Absorpční spektrum bylo také proměřeno u stejně koncentrovaného vzorku bez úpravy acidity. Pro ověření oblasti maximální absorpce bylo proměřeno absorpční spektrum neupraveného vzorku po korekci na slepý pokus. Všechny vzorky byly zpracovány normovaným postupem a absorpční spektra byla měřena až po uplynutí doporučené doby po vybarvení.

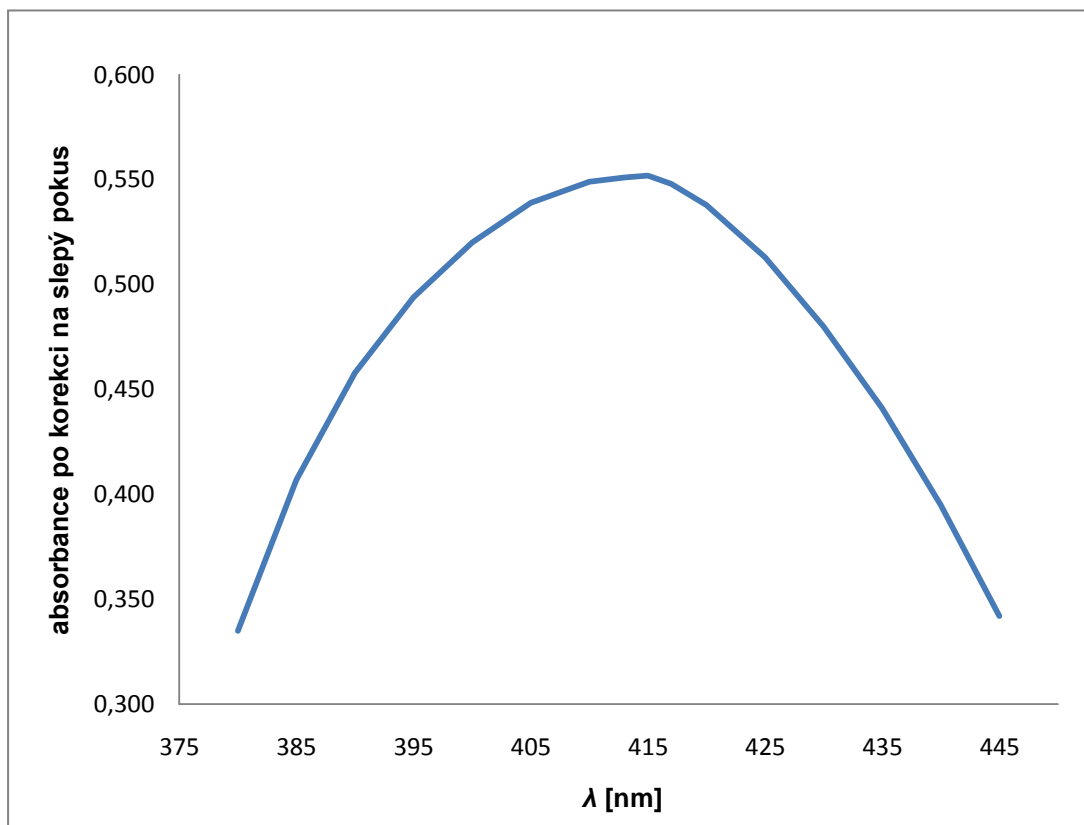
Tabulka č. 9: vliv acidity na absorpční spektrum chelátů azomethinu-H s boritany

přídavek c [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]	bez přídavku	HNO ₃ 0,1	HNO ₃ 0,5	HNO ₃ 1	NaOH 0,1	NaOH 0,5	NaOH 1
λ [nm]	absorbance						
350	3,112	3,114	3,110	2,784	3,117	3,259	3,280
355	3,146	3,102	3,078	2,560	3,134	3,287	3,289
360	3,147	3,142	3,126	1,824	3,150	3,325	3,338
365	3,220	3,234	3,196	1,182	3,290	3,340	3,377
370	3,266	3,259	3,260	0,748	3,269	3,452	3,453
375	3,280	3,282	3,256	0,518	3,268	3,518	3,524
380	3,276	3,275	3,156	0,404	3,279	3,495	3,545
385	2,407	2,376	2,154	0,351	3,411	3,662	3,695
390	1,452	1,431	1,294	0,335	1,469	3,753	3,769
395	1,069	1,064	0,960	0,335	1,080	3,805	3,806
400	0,968	0,968	0,874	0,341	0,976	3,806	3,806
405	0,942	0,940	0,853	0,346	0,947	3,807	3,807
410	0,924	0,920	0,839	0,347	0,928	3,807	3,807
415	0,898	0,892	0,815	0,343	0,921	3,808	3,808
420	0,858	0,853	0,781	0,334	0,861	3,528	3,808
425	0,811	0,805	0,738	0,320	0,811	2,581	3,346
430	0,754	0,750	0,687	0,302	0,755	1,820	2,357
435	0,692	0,690	0,631	0,281	0,692	1,258	1,594
440	0,618	0,612	0,564	0,256	0,618	0,835	1,027
445	0,538	0,530	0,490	0,228	0,537	0,549	0,646
450	0,460	0,452	0,420	0,200	0,459	0,382	0,423

Ve vzorcích s nižší koncentrací kyseliny a hydroxidu ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) nebylo absorpční spektrum příliš odlišné od absorpčního spektra neupraveného vzorku. Z tohoto důvodu nejsou absorpční spektra těchto vzorků zanesena v grafu.



Obrázek 24: vliv acidity na absorpční spektrum chelátů azomethinu-H s boritany bez korekce na slepý pokus



Obrázek 25: absorpční spektrum chelátů azomethinu-H s boritany korigované na slepý pokus

Z obrázku 24 je patrné, že vyšší acidita nebo vyšší alkalita vzorku negativně ovlivňuje měřené absorbance. Přítomnost kyseliny ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$) znatelně snižuje absorbanci vybarveného vzorku. Naopak alkalické prostředí ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaOH}$) zvyšuje měřené absorbance. Po korekci na slepý pokus bylo ověřeno (viz. obrázek 25), že oblast maximální absorpce vzniklého komplexu se pohybuje od 410 nm do 420 nm.

3.2.5 Předúprava vzorku mechanickým homogenizátorem

Homogenizace byla provedena pomocí mechanického homogenizátoru Ultra-Turrax, T25 Basic, Ika-Werke. Homogenizátor byl nastaven na $13\,000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ po dobu dvou minut. Pro jednotlivé homogenizace bylo použito 100 ml vzorku. U odtoku z ČOV bylo provedeno srovnání série nehomogenizovaných a homogenizovaných dílčích vzorků. Pro kontrolu možné kontaminace sledované vody homogenizátorem, byla navíc homogenizována demineralizovaná voda. Ve všech vzorcích byl stanoven bor dle schváleného postupu.

Tabulka č. 10: vliv homogenizace na stanovení boru

Měření	Odtok z ČOV	
	nehomogenizovaný	homogenizovaný
	B [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	
1	0,114	0,117
2	0,114	0,118
3	0,115	0,120
4	0,111	0,115
5	0,114	0,119
6	0,111	0,120
7	0,111	0,122
8	0,114	0,122
9	0,114	0,120
10	0,109	0,118
aritmetický průměr	0,113	0,119
s [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	0,002	0,002
s _r [%]	1,78	1,83

Tabulka č. 11: test možné kontaminace vody homogenizátorem; měření kontrolního vzorku

Měření	Demineralizovaná voda		Kontrolní vzorek
	nehomogenizovaná	homogenizovaná	
	B [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]		B [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]
1	0,000	0,000	0,203
2	0,001	0,001	0,201
3	0,000	0,000	0,203
aritmetický průměr	0,000	0,000	0,202

Průměrná koncentrace boru v nehomogenizovaném vzorku byla $0,113 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, vypočtená směrodatná odchylka (s) $0,002 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a relativní směrodatná odchylka (s_r) 1,78 %. Průměrná

koncentrace boru v homogenizovaném vzorku činila $0,119 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, získaná směrodatná odchylka (s) $0,002 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a relativní směrodatná odchylka (s_r) 1,83 %. Výpočty směrodatných odchylek byly provedeny dle následujících vztahů:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (13)$$

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100, \quad (14)$$

kde n je počet měření, x_i jsou jednotlivá měření a \bar{x} je aritmetický průměr ze všech měření. [61, 62] Intervaly spolehlivosti ($L_{1,2}$) s pravděpodobností 95 % byly stanoveny na:

- $L_{1,2} = (0,113 \pm 0,001) \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ u nehomogenizovaného vzorku
- $L_{1,2} = (0,119 \pm 0,002) \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ u homogenizovaného vzorku.

Výpočet byl proveden dle kritické hodnoty Studentova rozložení:

$$L_{1,2} = \bar{x} \pm \frac{s \cdot t_{n,a}}{\sqrt{n}}, \quad (15)$$

kde L_1 a L_2 označují krajní meze intervalu spolehlivosti a $t_{n,a}$ je kritická hodnota pro zvolenou hladinu významnosti. Pro 10 měření a 95% pravděpodobnost je $t_{n,a} = 2,262$. [61, 62]

V nehomogenizovaném vzorku byl průměrný obsah boru přibližně o 5 % nižší než v homogenizovaném vzorku. Analýzou homogenizované a nehomogenizované demineralizované vody nebylo prokázáno možné ovlivnění výsledných hodnot použitím homogenizátoru.

4 ZÁVĚR

Cílem práce bylo ověření časové stability vzorků pro stanovení boru. Norma ČSN EN ISO 5667-3 doporučuje uchovávat tyto vzorky po dobu 1 měsíce. Během prvního experimentu bylo zjištěno, že v reálných vzorcích dochází již třetí týden od odběru ke snižování analyzovaného množství boru. Uměle připravený vzorek ($0,500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) se choval po celou dobu experimentu relativně stabilně. Při druhém experimentu došlo ke snížení obsahu boru v reálných vzorcích ještě o týden dříve. Pokles byl zaznamenán i v uměle připravených vzorcích ($0,040 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $0,150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) a také v reálných vzorcích, které byly konzervovány hydroxidem amonným. Stabilněji se jeví uměle připravené vzorky s vyšším obsahem boru. Nebylo prokázáno, že přidání hydroxidu amonného ke vzorku je účinné ke konzervaci.

Proměřením absorpčních spekter vzorků o stejné koncentraci boru s různou aciditou bylo jasně prokázáno, že acidita (alkalita) roztoku nepříznivě ovlivňuje velikost měřené absorbance.

Bylo ověřeno, že homogenizace více znečištěných vod zvyšuje výtěžnost boru a proto se předúprava těchto vod použitím mechanického homogenizátoru jeví jako přijatelná.

Protože v laboratoři se běžně analyzují vzorky s množstvím boru od $0,020 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ do $0,400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, bylo by účelné proměřit další kalibrační závislost dle doporučení normy ČSN ISO 9390. A to pro koncentrace boru od $0,000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ do $0,200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ za použití 5 cm kyvet.

Z důvodu měření absorbancí proti slepému pokusu je pravděpodobně žádoucí zkontrolovat demineralizovanou vodu, zda neobsahuje bor, postupem uvedeným v normě ČSN ISO 9390.

Ze zjištěných výsledků lze doporučit tyto modifikace:

- zkrátit dobu uchování vzorků na 14 dní
- u neznámých vzorků proměřit hodnotu pH
- vytvořit další kalibrační závislost pro méně koncentrované vzorky za použití kyvety s optickou drahou 5 cm
- provést kontrolu demineralizované vody dle normy ČSN ISO 9390
- zařadit předúpravu více znečištěných vod mechanickou homogenizací.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) - Sodium Borate - Occurrence, Discovery and Applications. *The A to Z of Materials* [online]. 2004. [cit. 2013-02-09]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2588>
- [2] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie II. díl*. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha. 1972. 831 s.
- [3] KLIKORKA, Jiří; HÁJEK, Bohumil; VOTINSKÝ, Jiří. *Obecná a anorganická chemie*. Praha: SNTL, 1989. 592 s. ISBN 04-607-89.
- [4] JURSIK, František. *Anorganická chemie nekovů*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2001. 228 s. ISBN 80-7080-417-3
- [5] RICHTERA, Lukáš. *General and Inorganic Chemistry II. Boron*. [online]. 2011. [cit. 2012-07-20]. Dostupné z: <http://www.fch.vutbr.cz/~richtera/>
- [6] VOHLÍDAL, Jiří; JULÁK, Alois; ŠTULÍK, Karel. *Chemické a analytické tabulky*. Praha: Grada Publishing, 1999. 652 s. ISBN 80-7169-855-5.
- [7] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemie prvků: Svazek I*. Přel. F. Jursík a kol. Praha: Informatorium, 1993. 793 s. ISBN 80-85427-38-9.
- [8] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 3. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
- [9] GRYGAR, Tomáš Matys. ÚACH AV ČR, v.v.i., v Řeži. *Vesmír* [online]. 2010, roč. 89, č. 5, s. 299. [cit. 2013-02-14]. ISSN 1214-4029. Dostupné z: <http://www.vesmir.cz/clanky/clanek/id/8794>
- [10] NAVRÁTILOVÁ, Romana. *Strukturní studium karboranů s využitím hmotnostní spektrometrie*. Brno, 2009. 98 s. Diplomová práce na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně na Ústavu Chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
- [11] WOLSKA, Joanna; BRYJAK, Marek. Methods for boron removal from aqueous solutions A review. *Desalination* [online]. 2013, vol. 310, p. 18-24. [cit. 2013-02-11]. ISSN 0011-9164. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191641200433X#>
- [12] DAVIS, Shanna, M.; DRAKE, Kevin, D.; MAIER, Kurt, J. Toxicity of boron to the duckweed, *Spirodella polyrrhiza*. *Chemosphere* [on-line]. 2002, vol. 48, is. 6, p. 615-620. [cit. 2013-02-11]. ISSN 0045-6535. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653502000243>
- [13] KRAITR, Milan; ŠTROFOVÁ, Jitka; RICHTER, Václav. Experimenty s peroxoboritanem sodným. *Výuka chemie. Chemické listy*. [online]. 1998, roč. 92, č. 7, s. 567-570. [cit. 2013-03-30]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_07_567-570.pdf

[14] RAAIJMAKERS, Corlenlis, P., J.; BRUINVIS, Iain, A., D.; NOTTELMAN, Eric, L.; MIJNHEER, Ben, J. A fast and accurate treatment planning method for boron neutron capture therapy. *Radiotherapy and Oncology*. [online]. 1998, vol. 46, is. 3, p. 321-332. [cit. 2013-03-27]. ISSN 0167-8140.

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167814097001837>

[15] MAREK, Milan. Borová neutronová záchyťová terapie dnes. *Vesmír*. [online]. 2005, roč. 84, č. 5, s. 132-134. [cit. 2013-03-27]. ISSN 1214-4029.

Dostupné z: <http://www.vesmir.cz/clanek/borova-neutronova-zachytova-terapie-dnes>

[16] BENDERDOUR, M.; BUI-VAN, T.; DICKO, A.; BELLEVILLE, F. In Vivo and In Vitro Effects of Boron and Boronated Compounds. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. [online]. 1998, vol. 12, is. 1, p. 2-7. [cit. 2013-03-27]. ISSN 0946-672x. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0946672X9880014X>

[17] SCHODERBOECK, Lucia; MÜHLEGGGER, Simone; LOSERT, Annemarie; at all. Effects assessment: Boron compounds in the aquatic environment. *Chemosphere* [online]. 2011, vol. 82, is. 3, p. 483-487. [cit. 2013-02-11]. ISSN 0045-6535. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653510011744>

[18] Kvalita pitné vody. *Ostravské vodárny a kanalizace a.s.* [online]. 2013. [cit. 2013-03-30]. Dostupné z: <http://www.ovak.cz/index.php?document=59>

[19] Vyhláška 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Sbírka zákonů 252/2004. Tiskárna Ministerstva vnitra, Praha, 2004. Částka 82.

[20] KRATZER, Karel; KOŽÍŠEK, František. *Zdravotní důsledky a rizika znečištění pitné vody. Odborná zpráva za rok 1996*. [online]. SZÚ Praha, 1997. 88 s. [cit. 2013-03-31]. Dostupné z: http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/monit/voda_96.pdf

[21] Vyhláška 120/2011 Sb., kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích), ve znění pozdějších předpisů. Sbírka zákonů 120/2011. Tiskárna Ministerstva vnitra, Praha, 2011. Částka 46.

[22] Nařízení vlády č. 61/2003 S. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb. a nařízení vlády č. 23/2011 Sb. [online]. Praha, 2011. [cit. 2013-03-31]. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/pripustne_znecistení_vod_narizení/\\$FILE/OOV-NV_61_2003-20110610.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/pripustne_znecistení_vod_narizení/$FILE/OOV-NV_61_2003-20110610.pdf)

[23] ČSN ISO 6849: 1997. Fotografie. Odpadní vody po zpracování. Stanovení boru. Praha: Český normalizační institut, 1997. 12 s.

[24] SAH, R. N.; BROWN, P. H. Boron Determination – A Review of Analytical Methods. *Microchemical Journal* [on-line]. 1997, vol. 56, is. 3, p. 285-304. [cit. 2013-02-11]. ISSN 0026-265X. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X97914284#>

- [25] FARHAT, Ali; AHMAD, Farrukh; ARAFAT, Hassan. Analytical techniques for boron quantification supporting desalination processes: A review. *Desalination*. [online] 2013, vol. 310, p. 9-17. [cit. 2013-02-24]. ISSN 0011-9164.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191641101040X>
- [26] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2. vyd. Ostrava: Nakladatelství Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [27] Odměrná analýza. *WikiSkripta, projekt sítě lékařských fakult MEFANET*. [online] [cit. 2013-04-07]. ISSN 1804-6517.
Dostupné z: http://www.wikiskripta.eu/index.php/Odm%C4%9Brn%C3%A1_anal%C3%BDza
- [28] ŘEZÁČOVÁ, Veronika. *Analytická chemie I. Přednáška 8: Acidobazické titrace*. [online]. 2013. [cit. 2013-04-07].
Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/elearning/mod/resource/view.php?id=197152>
- [29] ŠIŠKANOVÁ, T. V.; BRONCOVÁ, G. *Stanovení fluoridů iontově-selektivní elektrodou*. [online]. [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/lach1/2_Pot-F.pdf
- [30] ČÁSLAVSKÝ, Josef. *ACH II – Přednáška 2: Potenciometrie (poznámky)*. [online]. 2013. [cit. 2013-03-18].
Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/elearning/mod/resource/view.php?id=215206>
- [31] WOOD, John; NICHOLSON, Keith. Boron determination in water by ion-selective electrode. *Environment International*. [online]. 1995, vol. 21, is. 2, p. 237-243. [cit. 2013-03-18]. ISSN 0160-4120.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0160412095000143>
- [32] SÝKORA, D; FÄHNRIK, J. *Kapalinová chromatografie a absorpční UV spektrofotometrie*. [online]. Praha: VŠCHT. [cit. 2013-02-24]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/lach1/6_LC.pdf
- [33] ČÁSLAVSKÝ, Josef. *Přednáška: Analytická chemie II. Přednáška 4. Optické metody*. [online]. 2013. [cit. 2013-03-14].
Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/elearning/mod/resource/view.php?id=216391>
- [34] Spektrofotometrie. *Wikipedie. Otevřená encyklopedie*. [online]. [cit. 2013-04-14].
Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Spektrofotometrie>
- [35] ČSN ISO 9390: 1996. Jakost vod. Stanovení boritanů. Spektrofotometrické stanovení s azomethinem-H. Praha: Český normalizační institut, 1995. 7s.
- [36] GROSS, Amit; BERNSTEIN, Anat; VULKAN, Raya. Simple digestion procedure followed by the azomethine-H method accurate boron analysis and discrimination between its fractions in wastewater and soils. *Chemosphere*. [online]. 2008, vol. 72, is. 3, p. 400 – 406. [cit. 2013-02-11]. ISSN 0045-6535.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508002294>

- [37] SEDLISKÝ, David; VESELÝ, Josef. Biogeochemický cyklus boru v povodí šumavských jezer. In *Aktuality šumavského výzkumu II: sborník z konference, Srní 4. - 7. října 2004*. [online]. Správa NP a CHKO Šumava, 2004, s. 89-94. [cit. 2013-02-11]. ISBN 8023943251. Dostupné z: <http://www.npsumava.cz/storage/str89-94.pdf>
- [38] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 4500-B. Boron(1). American Public Health Association, 1999.
- [39] RUSNÁKOVÁ, Lenka; ANDRUCH, Vasil; BALOGH, Ioseph, S.; ŠKRLÍKOVÁ, Jana. A dispersive liquid-liquid microextraction procedure for deremination of boron in water after ultrasound-assisted conversion to tetrafluoroborate. *Talanta*. [online], 2011, vol. 85, is. 1, p. 541 – 545. [cit. 2013-02-11]. ISSN 0039-9140. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914011003444>
- [40] KÁŠ, Jan; KODÍČEK, Milan; VALENTOVÁ, Olga. *Laboratorní techniky biochemie*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005. 258 s. ISBN 80-7080-586-2.
- [41] ČÁSLAVSKÝ, Josef. *Analytická chemie II. Přednáška 5. Luminiscenční spektrometrie*. [online] 2013, 22 s. [cit. 2013-04-13]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/elearning/mod/resource/view.php?id=216999>
- [42] FÄHNRIK, Jan. *Fluorimetrie. Obecné zásady*. [online] 2013, 24 s. [cit. 2013-04-13]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/FLUORO.pdf>
- [43] CHIMPALEE, N.; CHIMPALEE, D.; BOONYANITCHAYAKUL, B. Flow-injection spectrofluorimetric determination of boron using Alizarin Red S in aqueous solution. *Analytica Chimica Acta*. [online]. 1993, vol. 282, is. 3, p. 643-646. [cit. 2013-04-13]. ISSN 0003-2670. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0003267093801299>
- [44] ECONOMOU, Anastasios; THEMELIS, Demetrius G.; BIKOU, Helen aj. Determination of boron in water and pharmaceuticals by sequential-injection analysis and fluorimetric detection. *Analytica Chimica Acta*. [online]. 2004, vol. 510, is. 2, p. 219-224. [cit. 2013-04-13]. ISSN 0003-2670. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267004000133>
- [45] MERDIVAN, Erinc; BENIBOL, Yalim; SERAP, Seyhan. Fluorimetric detection of boron by azomethine-H in micellar solution and sol-gel. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. [online] 2009, vol. 71, is. 5., s. 2045-2049. [cit. 2013-04-12]. ISSN 1386-1425. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142508004265>
- [46] SEYHAN, Serap; SEKI, Yoldas; YURDAKOC, Mürüvvet, MERDIVAN, Melek. Application of iron-rich natural clays in Camlica, Turkey for boron sorption from water and its determination by fluorimetric-azomethine-H method. *Journal of Hazardous Materials*. [online]. 2007, vol. 146, is. 1-2, s. 180-185. [cit. 2013-04-13]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406014336>

- [47] BALDRIANOVÁ, Lucie; BARATH, Peter. Iontová chromatografie na profesionální úrovni. *Chemagazín*. [online]. 2011, roč. 11, č. 6, s. 10-11. [cit. 2013-04-07]. ISSN 1210-7409. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_6_cl3.pdf
- [48] YAMAMURA, Tomoo; MIYAKOSHI, Takeshi; SHIOKAWA, Yoshinobu. Experimental and theoretical study of anion-exchange preparative chromatography for neptunium: The first application to thorium (IV) and its equilibrium and kinetics. *Journal of Chromatography A*. [online]. 2007, vol. 1169, is. 1-2, p. 95-102. [cit. 2013-04-07]. ISSN 0021-9673. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967307014549>
- [49] KATAGIRI, Junya; YOSHIOKA, Toshiaki; MIZOGUCHI, Tadaaki. Basic study on the determination of total boron by conversion to tetrafluoroborate ion (BF_4^-) followed by ion chromatography. *Analytica Chimica Acta*. [online]. 2006, vol. 570, is. 1, p. 65-72. [cit. 2013-04-07]. ISSN 0003-2670. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267006006611>
- [50] HELÁN, Václav aj. *Automatická spektrometrie. Sborník přednášek z kurzu*. 3. vyd. Český Těšín, 1998, s. 340. ISBN 80-902432-2-3.
- [51] Autor neuveden. *Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*. [online]. 2009. [cit. 2013-04-13]. Dostupné z: http://cheminfo.chemi.muni.cz/chem_sekce/predmety/C7300/AES/ICP-OES.pdf
- [52] ICP – OES. *Wikipedie. Otevřená encyklopedie*. [online]. [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/ICP-OES>
- [53] MIHALJEVIČ, Martin; STRNAD, Ladislav; ŠEBEK, Ondřej. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy*. [online]. 2004, roč. 98, č. 3, s. 123-130. [cit. 2013-04-16]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2004_03_02.pdf
- [54] MESTEK, Oto. *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF*. VŠCHT Praha, 2010. [online]. s. 33. [cit. 2013-04-16]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_ICP-MS_2010.pdf
- [55] HARP, D., L. Modifications to the azomethine-H method for determining boron in water. *Analytica Chimica Acta*. [online]. 1997, vol. 346, is. 3, p. 373-379. [cit. 2013-04-16]. ISSN 0003-2670. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267097900817>
- [56] OXSPRING, D., A.; McCLEAN, S.; O'KANE, E.; SMYTH, W., F. Study of the chelation of boron with Azomethine H by differential pulse polarography, liquid chromatography and capillary electrophoresis and its analytical applications. *Analytica Chimica Acta*. [online]. 1995, vol. 317, is. 1-3, p. 295-301. [cit. 2013-03-29]. ISSN 0003-2670. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0003267095003940>
- [57] CHOCHOLÁČOVÁ, Hana. *Stanovení boru (B) spektrofotometricky. SOP/S-29*. 2. vyd. 2011.

[58] Certifikát – identifikační list. Certifikovaný referenční materiál - vodný kalibrační roztok. CZ 9005 (1H) Bor. Praha – Analytika, 2012.

[59] Uživatelská příručka DR 5000. Hach Lange United for water quality. Germany, 2005, 1. vyd., 164 s.

[60] CHOCHOLÁČOVÁ, Hana. *Odběr vzorků pitných vod – manuální odběr. SPP/S-01*. 5. vyd. 2013

[61] ČÁSLAVSKÝ, Josef. *Analytická chemie II. Přednáška 1. Úvod*. [online]. 2012. [cit. 2013-04-27]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/elearning/course/view.php?id=121668>

[62] KOTOUČEK, M.; SKOPALOVÁ, J., ADAMOVSKEÝ, P. *Příklady z analytické chemie. Multimediální učebnice*. [online]. [cit. 2013-04-27]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/ucebnice/index.html>

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	absorbance
BS	borosilikátové
c	molární koncentrace
ČOV	čistírna odpadních vod
ε	molární absorpční koeficient
φ	prošlý zářivý tok
φ_0	dopadající zářivý tok
HIV	virus lidské imunitní nedostatečnosti
ICP	indukčně vázané plazma
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ISE	iontově selektivní elektroda
l	optická dráha kyvety
$L_{1,2}$	krajní meze intervalu spolehlivosti
MPZ	mezilaboratorní porovnávací zkoušky
m/z	poměr hmotnosti a náboje
n	počet měření
NEK-RP	norma environmentální kvality – roční aritmetický průměr
NMH	nejvyšší mezní hodnota
PE	polyethylenové
RNA	ribonukleová kyselina
s	směrodatná odchylka
s_r	relativní směrodatná odchylka
SDS	dodecylsulfát sodný

SOP	standardní operační postup
SPP	standardní pracovní postup
T	transmittance
$t_{n,a}$	kritická hodnota Studentova rozdělení pro určitou hladinu významnosti
ÚV	úpravna vody
UV-VIS	ultrafialová a viditelná oblast spektra
\bar{x}	aritmetický průměr
x_i	jednotlivá měření